Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería en Materiales

Desarrollo de recubrimientos inteligentes basados en redes poliméricas con cromóforos que poseen características multifuncionales

Ing. Jésica Micaela Herrera

Tesis presentada para optar por el grado académico de
Doctora en Ciencias de Materiales

2026

Directoras:
Dra. María José Galante
Dra. M. Elisabeth Penoff

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, agradezco a mis directoras, las Dras. María José Galante y Elisabeth Penoff, por su guía constante, su compañía y sus valiosos consejos brindados siempre con mucho cariño. También a mi comisión de seguimiento, los Dres. Walter Schroeder, Valeria Pettarin y Silvia Ceré, por sus notables contribuciones a este trabajo.

A CONICET, a la Universidad Nacional de Mar del Plata y a INTEMA por brindarme el espacio y los recursos necesarios para desarrollar mi investigación.

A mis compañeros de INTEMA, en particular al grupo de PolNano, y a los CPAs. Gracias por generar un ambiente de compañerismo. Un agradecimiento especial al Dr. Facundo Altuna por su ayuda fundamental para comprender el mundo de los vitrímeros, y por el acompañamiento que me brindaron junto a su familia durante mi estancia en Italia.

A mis compañeros becarios, por la amistad y el grupo hermoso que formamos. A la Ofi 322, de la primera a la última, siempre una familia. Al grupo de las chicas, mi sostén dentro y fuera del instituto. En particular a Gabi y a Iari, gracias por estar siempre, ¡las quiero mucho!

A mi familia, gracias por el apoyo incondicional a lo largo de este camino. También a mi familia extendida: Nati, Fede, Maca, Rodri y Luqui, gracias por estar en cada paso.

A mis amigas de los Martecitos de Cerámica, gracias por el esfuerzo de recordar que trabajo en “polímeros” y cuál es mi título (aunque para ustedes a veces sea ingeniera y otras, bioquímica) ¡Vamos por más papers, chicas!

A mi amor, Juan Cruz: sin vos no hubiera llegado hasta acá. Gracias por estar siempre a mi lado, por tus consejos y por los abrazos en los momentos más difíciles. Por último, a Papry. Aunque no puedas leer, este año fue mucho más lindo con vos en mi vida.

Gracias

RESUMEN

En las últimas décadas, el desarrollo de recubrimientos inteligentes ha cobrado gran relevancia debido a su capacidad de modificar propiedades como la mojabilidad, el color y la rugosidad en respuesta a estímulos externos. Teniendo esto en cuenta, la presente tesis doctoral se centró en el diseño, síntesis y caracterización de recubrimientos poliméricos multifuncionales basados en la integración covalente del cromóforo 4-(fenilazo)fenol (AZO), en matrices de epoxi-poliuretano y epoxi-ácido. El objetivo principal fue establecer la relación entre la arquitectura molecular y la respuesta dinámica (óptica, térmica y superficial) de estos materiales.

Se sintetizaron precursores poliuretánicos funcionalizados con AZO y cadenas fluoradas. La incorporación covalente del cromóforo, validada por espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) y cromatografía de exclusión por tamaños (SEC), potenció la cinética de fotoisomerización debido a que las capacidades ópticas y dinámicas intrínsecas del AZO se transfirieron de manera efectiva a la matriz polimérica. Los recubrimientos resultantes, aplicados mediante *spray-coating*, demostraron una fotoisomerización *trans-cis* reversible bajo luz UV, evidenciada por cambios espectroscópicos y colorimétricos. La presencia de cadenas fluoradas promovió un enriquecimiento superficial en flúor que actuó como barrera protectora frente a la fotodegradación, mejoró la recuperación de la hidrofobicidad e incrementó la eficiencia de autorreparación lumínica al 94 %.

A su vez, se desarrollaron redes covalentes dinámicas basadas en reacciones de transesterificación, incorporando el cromóforo mediante la formación de un precursor ácido. Estos materiales se procesaron como recubrimientos mediante la técnica de *spin-coating*, exhibiendo capacidades de respuesta independientes ante cada estímulo: autorreparación térmica (55 % en 3 h a 100 °C) mediante intercambio asociativo y autorreparación fotoinducida (73 % en 3 h) a temperatura ambiente. Se demostró un

efecto sinérgico donde la isomerización del AZO actúa como un "motor molecular", aportando la movilidad necesaria para acelerar la reconfiguración topológica de la red vitrimérica y aumentar la eficiencia de reparación al 90% bajo la acción combinada de ambos estímulos.

Finalmente, se evaluó la estabilidad ambiental durante la exposición acelerada a radiación UV y humedad. Mientras que las cadenas fluoradas protegieron eficazmente la matriz de epoxi-poliuretano, la estabilidad de los vitrímeros estuvo limitada por la hidrólisis de los grupos éster.

En conjunto, este trabajo demuestra que la funcionalización covalente con unidades fotoactivas permite diseñar materiales inteligentes y adaptativos con aplicaciones potenciales en almacenamiento óptico, superficies autolimpiantes y recubrimientos de alta durabilidad con capacidad de restauración autónoma.

ABSTRACT

In recent decades, the development of smart coatings has gained significant relevance due to their ability to modify properties such as wettability, color, and roughness in response to external stimuli. With this in mind, the present doctoral thesis focused on the design, synthesis, and characterization of multifunctional polymeric coatings based on the covalent integration of the chromophore 4-(phenylazo)phenol (AZO) into epoxy-polyurethane and epoxy-acid matrices. The main objective was to establish the relationship between molecular architecture and the dynamic response (optical, thermal, and surface) of these materials.

Polyurethane precursors functionalized with AZO and fluorinated chains were synthesized. The covalent incorporation of the chromophore, validated by Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR) and size exclusion chromatography (SEC), enhanced the photoisomerization kinetics because the intrinsic optical and dynamic capabilities of AZO were effectively transferred to the polymer matrix. The resulting coatings, applied via *spray-coating*, demonstrated reversible *trans-cis* photoisomerization under UV light, evidenced by spectroscopic and colorimetric changes. The presence of fluorinated chains promoted surface fluorine enrichment that acted as a protective barrier against photodegradation, improved hydrophobicity recovery, and increased light-induced self-healing efficiency to 94 %.

Furthermore, dynamic covalent networks based on transesterification reactions were developed, incorporating the chromophore through the formation of an acid precursor. These materials were processed as coatings using the *spin-coating* technique, exhibiting independent response capabilities to each stimulus: thermal self-healing (55% in 3 h at 100 °C) through associative exchange and photo-induced self-healing (73% in 3 h) at room temperature. A synergistic effect was demonstrated where AZO isomerization acts as a "molecular motor," providing the necessary mobility to accelerate the topological

reconfiguration of the vitrimeric network and increasing the healing efficiency to 90 % under the combined action of both stimuli.

Finally, environmental stability was evaluated during accelerated exposure to UV radiation and humidity. While the fluorinated chains effectively protected the epoxy-polyurethane matrix, the stability of the vitrimers was limited by the hydrolysis of the ester groups.

Taken together, this work demonstrates that covalent functionalization with photoactive units allows for the design of smart, adaptive materials with potential applications in optical storage, self-cleaning surfaces, and high-durability coatings with autonomous restoration capabilities.

ÍNDICE

Agradecimientos ..... - 1 -
Resumen ..... - 2 -
Abstract ..... - 4 -
Índice ..... - 6 -
1 Introducción ..... - 10 -
1.1 Objetivos ..... - 11 -
1.1.1. Objetivo general ..... - 11 -
1.1.2. Objetivos específicos ..... - 11 -
1.2 Marco teórico ..... - 12 -
1.2.1. Evolución de los recubrimientos poliméricos ..... - 12 -
1.2.2. Recubrimientos inteligentes y multirresponsivos ..... - 15 -
1.2.3. Sistemas fotoactivos y el rol del azobenceno ..... - 19 -
1.2.4. Mecanismos de autorreparación y el surgimiento de los vitrímeros ..... - 28 -
1.3 Referencias ..... - 34 -
2 Técnicas utilizadas ..... - 48 -
2.1 Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC) ..... - 49 -
2.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) ..... - 49 -
2.3 Espectroscopia Ultravioleta-visible (UV-VIS) ..... - 50 -
2.4 Análisis por Espectroscopia de Fotoelectrones de Rayos X (XPS) ..... - 50 -
2.5 Aplicación de recubrimientos ..... - 51 -
2.5.1 Aerografía (*Spray-coating*) ..... - 51 -
2.5.2 Spin-coating ..... - 52 -
2.6 Técnica de irradiación UV ..... - 52 -
2.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) ..... - 54 -
2.8 Análisis termogravimétrico (TGA) ..... - 54 -
2.9 Goniometría ..... - 54 -
2.10 Perfilometría de contacto ..... - 57 -
2.11 Microscopía ..... - 58 -
2.11.1 Microscopía óptica de transmisión (MOT) ..... - 58 -
2.11.2 Microscopía óptica de reflexión ..... - 58 -
2.11.3 Microscopía digital ..... - 58 -
2.11.4 Microscopía de fuerza atómica (AFM) ..... - 59 -
2.12 Nanoindentación ..... - 59 -
2.13 Análisis dinámico-mecánico (DMA) y ensayos de relajación de tensiones - 59 -
2.14 Ensayos de degradación ..... - 60 -

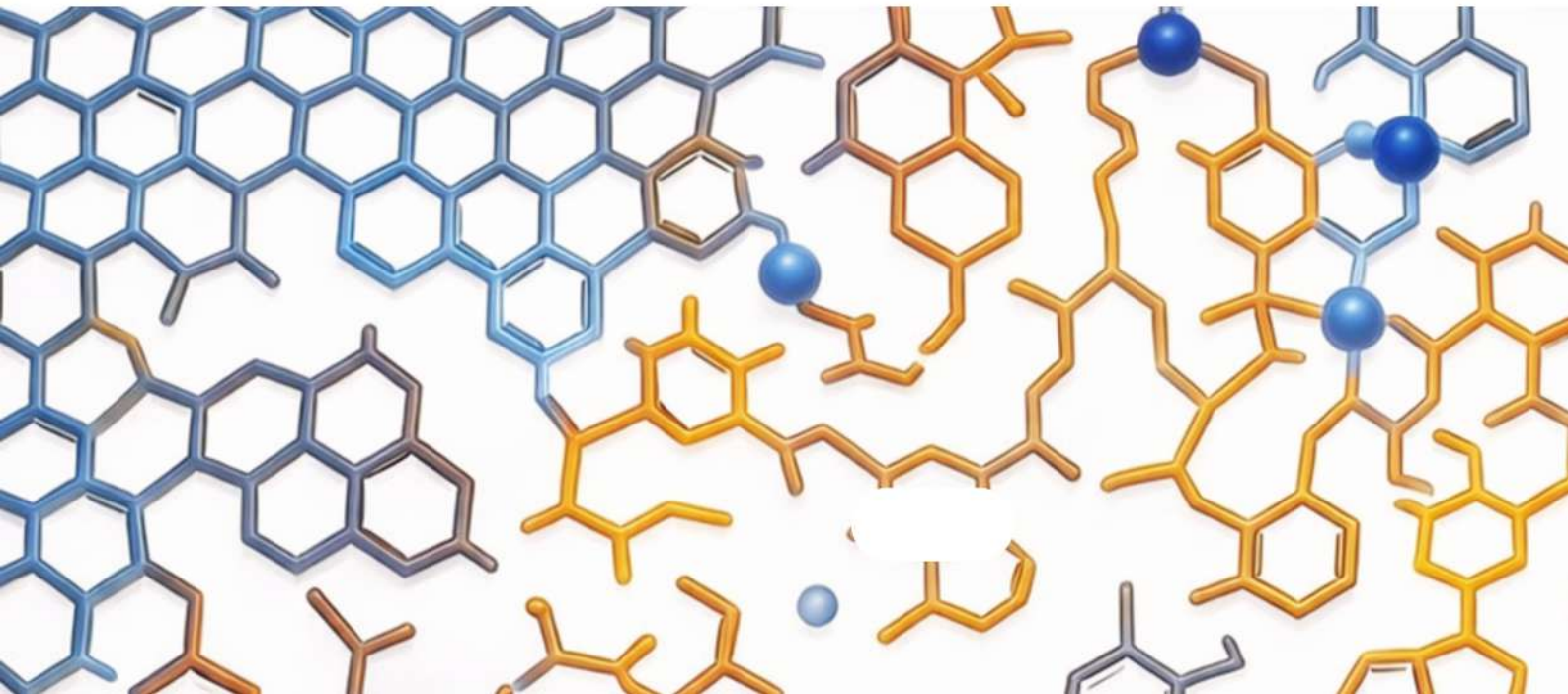
2.14.1 Cámara de degradación UV (C1) ..... - 60 -
2.14.2 Cámara de intemperismo acelerado (C2) ..... - 61 -
2.15 Colorimetría ..... - 61 -
3 Síntesis de precursores poliméricos AZO-poliuretano ..... - 63 -
3.1 Objetivos específicos ..... - 64 -
3.2 Introducción ..... - 64 -
3.2.1 Síntesis de poliuretanos ..... - 64 -
3.2.2 Tipos de isocianatos y catalizadores ..... - 65 -
3.2.3 Control de reacciones secundarias ..... - 66 -
3.2.4 Reactividad selectiva del IPDI y medio de reacción ..... - 69 -
3.2.5 Poliuretanos funcionales y principales aplicaciones ..... - 70 -
3.3 Caracterización del cromóforo 4-(fenilazo)fenol (AZO) ..... - 72 -
3.4 Síntesis de precursores AZO-poliuretano ..... - 79 -
3.4.1 Materiales ..... - 80 -
3.4.2 Protocolos de síntesis ..... - 81 -
3.4.3 Correlación empírica entre el tiempo de elución y la masa molar ..... - 83 -
3.4.4 Análisis comparativo de las estrategias de síntesis (ES1 vs. ES2) ..... - 84 -
3.4.5 Obtención y caracterización del precursor poliuretánico fluorado (PUF) ..... - 91 -
3.4.6 Respuesta fotoinducida de poliuretanos modificados con azobenceno - 97 -
3.5 Conclusiones parciales ..... - 101 -
3.6 Referencias ..... - 102 -
4 Desarrollo de recubrimientos epoxi-poliuretano ..... - 108 -
4.1 Objetivos específicos ..... - 109 -
PARTE A: Síntesis y caracterización estructural de las redes ..... - 110 -
4.2 Introducción ..... - 110 -
4.3 Síntesis de recubrimientos epoxi-poliuretano (EPU y EPUF) ..... - 116 -
4.4 Caracterización de los recubrimientos EPU y EPUF ..... - 119 -
PARTE B: Evaluación de las propiedades superficiales con fotorespuesta ..... - 128 -
4.5 Introducción ..... - 128 -
4.6 Mojabilidad reversible ..... - 133 -
4.7 Rugosidad reversible ..... - 136 -
4.8 Evaluación mecánica mediante nanoindentación ..... - 140 -
4.9 Grabado reversible ..... - 144 -
4.10 Autorreparación fotoinducida ..... - 152 -
4.11 Protección a la degradación UV y humedad ..... - 157 -
4.12 Conclusiones parciales ..... - 169 -

4.13 Referencias ..... - 171 -
5 Desarrollo de vitrímeros epoxi–ácido fotoactivos: desde el diseño en masa hacia la aplicación en recubrimientos ..... - 184 -
5.1 Objetivos específicos ..... - 185 -
PARTE A: Síntesis y caracterización de redes vitriméricas en masa: influencia del azobenceno en la dinámica y la autorreparación ..... - 186 -
5.2 Introducción ..... - 186 -
5.2.1 Fundamentos de la red vitrimérica epoxi-ácido ..... - 186 -
5.2.2 Criterios de selección del sistema reactivo ..... - 188 -
5.2.3 Estrategias de funcionalización: Integración de azobenceno en redes dinámicas ..... - 190 -
5.3 Síntesis de vitrímeros epoxi-ácido (VIT y VIT-AZO) ..... - 192 -
5.3.1 Materiales ..... - 192 -
5.3.2 Síntesis de vitrímeros epoxi-ácido (VIT) ..... - 193 -
5.3.3 Síntesis de vitrímeros modificados con AZO (VIT-AZO) ..... - 193 -
5.4 Caracterización de vitrímeros epoxi-ácido ..... - 195 -
5.4.1 Caracterización química de las redes VIT y VIT-AZO ..... - 195 -
5.4.2 Caracterización térmica y análisis de la estructura de red ..... - 204 -
5.5 Propiedades mecánicas y comportamiento de autorreparación ..... - 210 -
5.5.1 Relajación de tensiones ..... - 212 -
5.5.2 Autorreparación ..... - 222 -
PARTE B: Implementación y desempeño de vitrímeros con AZO en recubrimientos ..- 230 -
5.6 Introducción a los recubrimientos vitriméricos ..... - 230 -
5.7 Preparación de recubrimientos RVIT y RVIT-AZO ..... - 232 -
5.8 Caracterización óptica ..... - 233 -
5.9 Propiedades superficiales ..... - 234 -
5.9.1 Hidrofobicidad reversible ..... - 234 -
5.9.2 Autorreparación de recubrimientos RVIT-AZO ..... - 237 -
5.9.3 Evaluación de la estabilidad frente al envejecimiento acelerado ..... - 246 -
5.10 Conclusiones parciales ..... - 254 -
5.11 Referencias ..... - 256 -
6 Conclusiones ..... - 265 -
6.1 Conclusiones generales ..... - 266 -
6.2 Trabajo futuro ..... - 270 -
7 Anexo ..... - 273 -
7.1 Publicaciones específicas ..... - 275 -
7.2 Otras publicaciones ..... - 276 -

7.3 Presentaciones en congresos.....- 276 -
7.4 Archivos de publicaciones .....- 279 -

1

INTRODUCCIÓN



1.1 OBJETIVOS

1.1.1. OBJETIVO GENERAL

Diseñar, sintetizar y caracterizar redes poliméricas multifuncionales basadas en la incorporación covalente de unidades azobenceno en matrices termorrígidas, con el fin de generar recubrimientos inteligentes capaces de responder de manera controlada y reversible a estímulos lumínicos y térmicos, modulando sus propiedades ópticas, superficiales y mecánicas.

1.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Diseñar y sintetizar precursores poliméricos funcionalizados con azobenceno, asegurando su incorporación covalente en matrices epoxi reactivas.
- Obtener redes termorrígidas epoxi-poliuretano y epoxi-ácido fotoactivas, y analizar la influencia del cromóforo en sus propiedades estructurales, ópticas y superficiales.
- Evaluar la respuesta óptica de los materiales fotocrómicos, analizando el impacto de la arquitectura de red y del entorno químico sobre la eficiencia del cromóforo.
- Optimizar el fotocontrol y la modulación de las propiedades superficiales mediante la incorporación de cadenas fluoradas en los sistemas epoxi-poliuretano y mediante enlaces covalentes dinámicos en los vitrímeros epoxi-ácido.
- Desarrollar recubrimientos inteligentes a partir de las redes epoxi-poliuretano y epoxi-ácido formuladas.
- Analizar la capacidad de autorreparación de las redes desarrolladas bajo estímulos lumínicos y/o térmicos, determinando el rol del azobenceno y de la dinámica de red en los mecanismos de reparación.

- Evaluar el desempeño de los materiales frente a condiciones de degradación ambiental acelerada, analizando la influencia de los grupos funcionales incorporados en su estabilidad química y superficial.

1.2 MARCO TEÓRICO

1.2.1. EVOLUCIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS POLIMÉRICOS

El campo de los recubrimientos poliméricos atraviesa hoy un momento de transformación profunda, evolucionando desde simples barreras protectoras hacia matrices que introducen funcionalidades avanzadas. Históricamente, el uso de recubrimientos se remonta a la antigüedad, donde se empleaban sustancias naturales como lacas orientales, resinas de anacardo y aceites secantes para proteger objetos de madera y artículos decorativos (Kumanotani 1995; Niimura y Miyakoshi 2003; Saha et al. 2017). Sin embargo, estos sistemas naturales presentaban desafíos significativos relacionados con su durabilidad, la falta de uniformidad en las películas y dificultades de escalabilidad industrial (Putra et al. 2025; Vargas-Ramella et al. 2025). Esta limitación impulsó, especialmente tras la Revolución Industrial, la transición hacia polímeros sintéticos que ofrecieran una protección más robusta y propiedades controlables (Myers 1981; Snyder 1989; Ong et al. 2021).

Entre 1950 y 1975, el desarrollo tecnológico de estos materiales experimentó una aceleración drástica con el surgimiento de los recubrimientos en polvo y el perfeccionamiento de los sistemas de protección para ambientes industriales exigentes (Brendley y Bakule 1985; Gelfant 1993; Brun et al. 2010). El diseño de alto rendimiento fue impulsado por la necesidad de protección contra la corrosión, la eficiencia en masa y regulaciones ambientales (Akafuah et al. 2016). Posteriormente, desde la década de 1980 la nanotecnología permitió mejorar la resistencia química y la protección UV,

expandiendo su uso hacia la biomedicina y dispositivos aeroespaciales (Fernando 2009; Kausar 2018).

Este avance tecnológico ha sido posible debido al control preciso de la arquitectura molecular de los materiales, lo que permite diferenciar entre dos grandes familias según su respuesta térmica y estructural: los polímeros termoplásticos y los polímeros termorrígidos.

Para comprender el desempeño de un recubrimiento, es esencial analizar la estructura que lo sustenta. Los polímeros termoplásticos contienen cadenas lineales o ramificadas que fluyen al calentarse, proceso reversible que permite su reprocesamiento mediante moldeo, inyección o extrusión sin alterar su identidad química (Bueche 1953; Nielsen 1969; Rennie 1999). Por el contrario, los termorrígidos experimentan reacciones de entrecruzamiento que forman enlaces covalentes fuertes e irreversibles durante el curado (Muzzy y Kays 1984; Jayakumari et al. 2022; Massy 2017). Esta red tridimensional fija la forma del material permanentemente, otorgándole estabilidad dimensional, rigidez y resistencia química superiores (Alabiso y Schlögl 2020).

Los polímeros termorrígidos constituyen la base de la mayoría de los recubrimientos de alto desempeño, representando actualmente una quinta parte de la producción mundial de plásticos gracias a su excepcional estabilidad térmica y mecánica (Yoon et al. 2022). Esta robustez estructural está intrínsecamente ligada a la temperatura de transición vítrea (Tg), una propiedad fundamental que define el comportamiento del material al marcar la transición entre un estado vítreo rígido y uno gomoso. La Tg actúa como el parámetro crítico que gobierna la movilidad segmentaria de las cadenas, por lo que se utiliza habitualmente como un indicador indirecto de la calidad del curado y de la estructura de la red formada (Lesser y Crawford 1997; Pilawka 2011). En términos generales, los polímeros entrecruzados pueden clasificarse según su Tg en los siguientes rangos funcionales:

- Sistemas con Tg baja (< 50–80 °C): típicos de elastómeros o redes flexibles que se emplean cuando se prioriza la deformación de la pieza y la absorción de tensiones (J. E. Mark 2007; Ferry 1980);
- Sistemas con Tg intermedias (~80–150 °C): se utilizan en adhesivos estructurales y matrices poliméricas con requerimientos mecánicos moderados (May 1988; Petrie 2006);
- Sistemas con Tg intermedias-altas (~150–200 °C): adecuadas para recubrimientos industriales sometidos a condiciones térmicas exigentes (Dinu et al. 2023);
- Sistemas con Tg altas (> 200 °C): reservadas para aplicaciones de alto desempeño, donde se requiere una elevada estabilidad térmica y mecánica bajo condiciones severas de servicio (Daghigh et al. 2025).

Esta distinción es clave en el diseño de los materiales avanzados, ya que la Tg determina la ventana de operación en la que los componentes activos de la red pueden actuar: una red demasiado rígida podría inhibir los movimientos moleculares necesarios para una respuesta inteligente, mientras que una red demasiado flexible podría comprometer la protección mecánica del sustrato (Ghosh y Urban 2009; Ube y Ikeda 2014). Paralelamente, la durabilidad de estas redes en condiciones de servicio se ve constantemente amenazada por la acción combinada de la radiación UV, la humedad y las fluctuaciones térmicas. A escala molecular, la radiación UV afecta principalmente a la matriz polimérica, provocando fenómenos como la escisión de cadenas, formación de grupos oxidados y modificaciones en la movilidad segmentaria de las cadenas (Rabek 1995; Yousif y Haddad 2013). En ambientes húmedos o marinos, estos efectos se ven intensificados por la presencia de agua, que puede provocar plastificación, pérdida de adhesión y reacciones de hidrólisis en redes susceptibles, especialmente cuando se combinan ciclos de mojado y secado (Vikhareva y Antipin 2024). A escala macroscópica, estos procesos se manifiestan en defectos visibles como pérdida de brillo, cambios de color, aparición de grietas superficiales y alteraciones de la topografía del recubrimiento.

Tales modificaciones superficiales suelen ir acompañadas de variaciones en la mojabilidad y la rugosidad, parámetros estrechamente vinculados al desempeño del recubrimiento frente a corrosión, incrustación (*fouling*) y degradación ambiental (Zarras et al. 2016; Kausar 2018). Ante estas limitaciones, el diseño de materiales ha evolucionado hacia el desarrollo de sistemas capaces de responder activamente a su entorno para mitigar estos daños.

1.2.2. RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES Y MULTIRRESPONSIVOS

Sobre esta base estructural, y frente a los desafíos de degradación expuestos, la industria ha evolucionado desde materiales estáticos hacia plataformas dinámicas, distinguiendo entre recubrimientos funcionales e inteligentes. Los recubrimientos funcionales poseen una funcionalidad añadida como la adhesión, la resistencia al desgaste, las propiedades antimicrobianas, mediante la selección cuidadosa de grupos químicos (Tejero-Martin et al. 2019; Arno Schut 2025). Ejemplos de esta categoría son las superficies de cobre biocida para el sector marino o recubrimientos de TiO_2 nanoestructurado para autolimpieza. Aunque ofrecen ventajas específicas, su comportamiento sigue siendo esencialmente pasivo frente al ambiente (Zarras et al. 2016; Yebra et al. 2004; Fujishima et al. 2008).

En contraste, los recubrimientos inteligentes representan un nivel más avanzado, poseen la habilidad de sensar y ejecutar respuestas controlables ante estímulos externos como luz, pH, humedad o daño mecánico (Kartsonakis 2021; X. Chen et al. 2024). Estos sistemas no son simples barreras rígidas, sino que emplean una protección activa para mejorar su vida útil (Zhou et al. 2023; Beyrami et al. 2025). Entre los ejemplos innovadores se destacan superficies que cambian su mojabilidad ante variaciones de pH, nanocontenedores que liberan inhibidores al detectar corrosión incipiente, o

polímeros autorreparables que sellan grietas mediante microcápsulas (Kartsonakis 2021; X. Chen et al. 2024).

Dentro de la gran diversidad de matrices poliméricas existentes, el desarrollo de materiales con capacidades dinámicas encuentra una plataforma de gran versatilidad en las resinas epoxi y los poliuretanos.

Los poliuretanos constituyen una de las familias de polímeros sintéticos más versátiles desarrolladas a lo largo del siglo XX. Su origen se remonta a 1937, cuando Otto Bayer y su equipo demostraron por primera vez que la reacción entre diisocianatos y compuestos polihidroxilados conduce a la formación de materiales poliméricos mediante un proceso de poliadición sin liberación de subproductos. Este descubrimiento fundamental no solo permitió el desarrollo de una amplia gama de materiales con propiedades modulables, que varían desde elastómeros blandos hasta redes altamente entrecruzadas, sino que también sentó las bases para su actual predominio en la industria de los recubrimientos y adhesivos (J. H. Saunders y Frisch 1964; Oertel 1994; Ates et al. 2022). Se utilizan ampliamente como recubrimientos en diversos sectores industriales debido a la posibilidad de ajustar sus propiedades mediante el diseño de la formulación química. En aplicaciones industriales y comerciales, los recubrimientos poliuretánicos se emplean en pinturas, adhesivos y recubrimientos protectores para superficies sometidas a exigencias mecánicas y ambientales, incluyendo la industria del transporte, donde se destacan por su durabilidad, estabilidad química y resistencia a la oxidación (Ezzati et al. 2021; Das y Mahanwar 2020; Shkuro et al. 2024). Asimismo, aplicaciones especiales como recubrimientos suaves al tacto evidencian la capacidad de los poliuretanos para cubrir un amplio rango de propiedades mecánicas, desde materiales flexibles hasta sistemas rígidos, manteniendo una adecuada estabilidad química (Prisacariu 2011; Das y Mahanwar 2020; Mucci et al. 2024).

Más allá de estas aplicaciones convencionales, la versatilidad del poliuretano ha permitido el desarrollo de sistemas multifuncionales mediante modificaciones químicas y el diseño de nanocompuestos. Recientemente, se ha reportado que la incorporación de cargas mínimas (0.3 %) de óxido de grafeno funcionalizado y disulfuro de zirconio permite obtener recubrimientos hiperhidrofóbicos (ángulos de contacto de 168°) con mejoras drásticas en la resistencia a la corrosión y el retardo de llama (Xavier y Vinodhini 2023). Otros enfoques han utilizado aditivos a base de grafeno y nanotubos de carbono para incrementar la resistencia a la tracción en un 320 % y optimizar el blindaje electromagnético (Kaur et al. 2025). Asimismo, la funcionalización con silanos y grupos iónicos ha permitido dotar a estas matrices de propiedades antimicrobianas y biocompatibles (R. Wang et al. 2016; Karna et al. 2023). En la frontera de los materiales inteligentes, los poliuretanos han sido modificados para responder a estímulos externos, destacándose sistemas con memoria de forma activados térmicamente (Jiang et al. 2023; Dong et al. 2025) y matrices fotorresponsivas mediante el uso de agentes de conversión fototérmica como la polidopamina, capaces de reaccionar a la luz infrarroja cercana (ÓÓAmini Jahromi et al. 2024).

De manera complementaria, las resinas epoxi constituyen otra de las piedras angulares en la ciencia de recubrimientos. Su desarrollo se produjo de manera casi simultánea en Suiza y Estados Unidos justo antes de la Segunda Guerra Mundial, aunque su introducción comercial definitiva ocurrió en 1946 (Shaw 1972; Dewprashad y Eisenbraun 1994). Si bien los primeros esfuerzos de aplicación se orientaron hacia el sector dental, la versatilidad de estas resinas para formar polímeros termorrígidos mediante distintas rutas de curado las posicionó rápidamente como líderes en la industria (H. Lee y Neville 1967; Pierre 1943; Owen 1948; Bhatnagar 1993).

Químicamente, estas resinas se caracterizan por la presencia de anillos de tres miembros conocidos como grupos oxirano o epoxi, vinculados a cadenas principales que pueden ser alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. En la práctica industrial, el

diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) es la resina epoxi más utilizada debido a su excelente equilibrio entre costo, facilidad de procesamiento y capacidad para generar redes con alta rigidez y estabilidad térmica (May 1988; Ellis 1993). Su capacidad para reaccionar estequiométricamente con endurecedores como aminas (alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas) o anhídridos (Bhatnagar 1993; Shirude et al. 2017) permite diseñar recubrimientos con propiedades ajustadas a requerimientos estructurales específicos, siendo hoy la base de la mayoría de los sistemas protectores de alto desempeño (Williams Roberto J. 2013; Kouser et al. 2025).

En línea con estas tendencias, las resinas epoxi han evolucionado mediante estrategias de modificación estructural y la integración de rellenos funcionales para trascender sus límites mecánicos y térmicos. La funcionalización covalente con grupos hidroxilo, amino o carboxilo ha demostrado ser eficaz para mejorar la adhesión y la resistencia a la corrosión (Verma et al. 2025). Por otro lado, la nanomodificación con sílice o nanopartículas metálicas permite alcanzar simultáneamente una alta tenacidad a la fractura y propiedades antimicrobianas o magnéticas (Sprenger 2013; Gu et al. 2016; Bertani et al. 2021).

Actualmente, el interés se ha desplazado hacia el diseño de sistemas epóxicos multirresponsivos. Se han desarrollado formulaciones capaces de combinar un curado dual mediante luz (funciones acrílicas) y humedad atmosférica (siliconas RTV) (Melody 1989). Además, investigaciones recientes destacan la viabilidad de diseñar redes epoxi con capacidades de autorreparación, reprocesabilidad y reciclabilidad, marcando el camino hacia una nueva generación de termorrígidos dinámicos (Capricho et al. 2020; Bekbayeva et al. 2026; Campos et al. 2024). Esta sinergia entre la estabilidad mecánica de las redes epoxi y la flexibilidad estructural de los poliuretanos crea el escenario ideal para el desarrollo de sistemas multirresponsivos de alto desempeño. En la actualidad, el diseño de recubrimientos inteligentes no solo busca mejorar propiedades estáticas, sino integrar múltiples funciones en arquitecturas poliméricas capaces de reaccionar de

forma selectiva a su entorno. Estos sistemas se organizan principalmente en tres configuraciones: partículas (micelas o nanogeles), geles en masa (hidrogeles) y superficies inteligentes, siendo esta última categoría, que abarca películas delgadas y recubrimientos, la de mayor relevancia para la protección y funcionalización de sustratos (Pasparakis y Vamvakaki 2011; Z.-Q. Cao y Wang 2016).

La principal ventaja de los polímeros multirresponsivos radica en su capacidad para transducir estímulos externos en respuestas macroscópicas controladas. Entre los factores físicos de activación se destacan la luz, la temperatura, el ultrasonido o los campos magnéticos; mientras que, a nivel químico y biológico, las redes pueden responder a variaciones de pH, presencia de enzimas o gradientes de concentración iónica (Schattling et al. 2013; Z.-Q. Cao y Wang 2016). La combinación de varios de estos mecanismos de respuesta en una sola red permite que el material se adapte a entornos complejos, representando la frontera actual en la ciencia de materiales (Pasparakis y Vamvakaki 2011; Wurm et al. 2021).

Dentro de este universo de materiales, el uso de cromóforos se destaca como una de las estrategias más eficaces y precisas. Estas unidades moleculares convierten la energía lumínica en cambios químicos o mecánicos, permitiendo activar las funciones del material de forma remota, no invasiva y con una resolución espacial y temporal sin precedentes.

1.2.3. SISTEMAS FOTOACTIVOS Y EL ROL DEL AZOBENCENO

Un cromóforo es una fracción molecular o grupo funcional responsable de la absorción de luz en una región determinada del espectro electromagnético y, por consiguiente, de la coloración de la sustancia que lo contiene (Rüdiger y Scheer 1983; Sauer 2011). El concepto fue introducido formalmente por Otto Witt en 1876, quien postuló que la presencia de ciertos grupos atómicos insaturados, a los que denominó cromóforos, es

una condición necesaria para la generación de color en compuestos orgánicos. Según su teoría original, la capacidad de tinción de estas moléculas se ve potenciada por la presencia de grupos auxocromos, grupos saturados que modifican la capacidad de absorción del cromóforo, sentando las bases para relacionar la estructura química con las propiedades ópticas de la materia (Gordon y Gregory 1987; Habashi 2019).

La naturaleza de estas moléculas es sumamente diversa y su clasificación depende del ámbito de aplicación. En la industria de los colorantes y pigmentos, los grupos más comunes incluyen los sistemas *nitro, carbonilo* y *azo*, los cuales poseen electrones π que pueden ser excitados por radiación UV-visible (Fabian, J., Hartmann 1982; Langhals 2004; Aljamali 2015; Christie 2014). En el ámbito biológico, los cromóforos adquieren estructuras más complejas como las porfirinas o las melaninas, encargadas de procesos críticos como la fotosíntesis o la fotoprotección (Young 1997; Hill 2024). Asimismo, en la ciencia de los materiales avanzados, se han destacado moléculas como el difenilhexatrieno y el azobenceno, debido a su capacidad no solo de absorber luz, sino de actuar como interruptores moleculares (Osella y Knippenberg 2024).

La integración de estos componentes activos en polímeros ha dado lugar a una amplia gama de materiales funcionales. En poliuretanos, el uso de cromóforos como las cumarinas aporta propiedades fotofísicas y fotoquímicas únicas (Cuevas et al. 2020), mientras que sistemas basados en estilbenos y unidades nitro-sustituidas se han empleado para desarrollar polímeros con propiedades ópticas no lineales (E. C. Buruiana y Buruiana 2001; T. Buruiana y Buruiana 2004; Tambe et al. 2009). Por su parte, en redes epoxi, la incorporación de cromóforos como la chalcona ha permitido impartir una protección intrínseca contra la radiación UV, preservando las propiedades mecánicas de la matriz tras largas exposiciones (Kalali et al. 2016). Otros desarrollos incluyen polímeros epóxicos ópticos que incorporan cromóforos heteroaromáticos o de tipo tricianovinilo para aplicaciones en fotónica (X. Wang et al. 1997, 1998).

Dentro de la familia de los cromóforos, el azobenceno se destaca como uno de los sistemas más estudiados. Su historia se remonta a 1834, cuando Mitscherlich lo sintetizó por primera vez al someter nitrobenceno a una solución alcohólica de potasio (Hofmann 1860). Aunque su estructura permaneció incierta durante décadas, el desarrollo de la diazotación por Johann Peter Griess en 1858 marcó un hito fundamental, estableciendo la base química para la síntesis masiva de colorantes azoicos (Tan y Zheng 2025). La relevancia comercial de estos compuestos se consolidó en 1875 con la síntesis del Rojo Congo, transformando la industria química de la época (Merino 2011). A pesar de su éxito como colorante, su propiedad más distintiva para la tecnología actual, la fotoisomerización, no fue observada hasta 1877 por Huntley (Tan y Zheng 2025). Este descubrimiento cambió el paradigma del azobenceno: de ser una molécula pasiva que simplemente aportaba color, pasó a ser reconocida como una entidad dinámica capaz de cambiar su geometría ante un estímulo lumínico.

Las moléculas de azobenceno están formadas por dos anillos aromáticos unidos por un *grupo azo* (–N=N–). En condiciones normales, la mayor parte de las moléculas se encuentran en su forma *trans*, en la que los anillos están ubicados a ambos lados del enlace, formando una estructura alargada. Cuando se expone a la luz, las moléculas isomerizan a la forma *cis*, en la cual los anillos se sitúan del mismo lado del enlace *azo*, generando una estructura angular, dando lugar a la isomerización *trans-cis* que se muestra en la Fig. 1.1 (De Lange et al. 1939; Hampson y Robertson 1941). Este cambio geométrico puede ocurrir en una fracción de segundo y puede revertirse ya sea por acción de la luz visible o por calentamiento. Dicho cambio se traduce en una reducción de la distancia entre los carbonos *para* de los anillos aromáticos de 9.0 Å en estado *trans,* a 5.5 Å en estado *cis* (Sato et al. 1988).

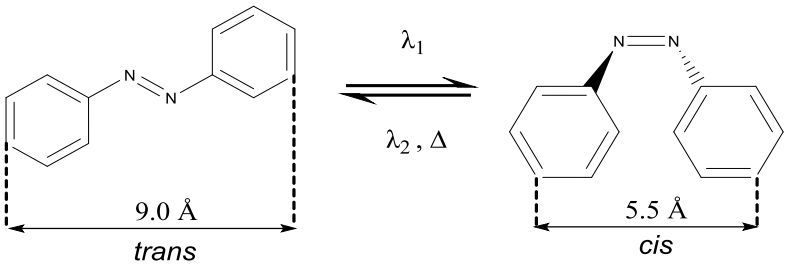


Fig. 1.1 Estructuras de azobenceno *trans* y *cis*.

El cambio de geometría va acompañado de una variación en el momento dipolar de la molécula, esto es, en la distribución de las cargas eléctricas. En la forma *trans*, la molécula es casi simétrica y su momento dipolar cercano a cero, lo que significa que el centro de carga positiva y el de carga negativa prácticamente coinciden o están muy próximos. En la forma *cis*, la asimetría aumenta, el momento dipolar crece a 3.0 D y la molécula se comporta como un pequeño imán eléctrico. Este cambio en polaridad impacta en la forma en que las moléculas interactúan entre sí y con su entorno, modificando la organización y las fuerzas intermoleculares (Hisham et al. 2021).

La reconfiguración estructural y electrónica de los azobencenos se manifiesta de manera distintiva en las propiedades ópticas del sistema. Estas moléculas, presentan dos transiciones electrónicas características en su espectro UV–visible: una banda π→π* intensa en la región del UV cercano y una banda n→π* más débil en el visible, originada en los pares electrónicos libres del nitrógeno. Esta segunda transición electrónica hace que los azobencenos tengan un proceso dinámico de fotoisomerización diferente a los sistemas carbonados. En el isómero *trans*, la molécula prácticamente planar, restringe la transición n→π*, que aparece con baja intensidad, mientras que la transición π→π* domina el espectro. Al pasar al estado *cis*, el cambio de geometría y el

momento dipolar habilita una transición n→π* más intensa y desplaza la banda π→π* hacia menores longitudes de onda. Este cambio suele ir acompañado de una alteración de color a tonalidades más intensas. El modo en que estas bandas se posicionan y se superponen permite clasificar a los azobencenos en tres grupos (Rau 1990; Ribagorda y Merino 2009).

- Tipo azobencenos: presentan sustituyentes con baja capacidad modificadora de la densidad electrónica, muestran un espectro con ambas transiciones bien separadas y una vida media del isómero *cis* relativamente larga, lo que refleja su baja polaridad y la poca perturbación electrónica de los sustituyentes aromáticos.
- Tipo amino-azobencenos: la molécula incorpora grupos fuertemente dadores y aceptores de electrones en anillos opuestos, aumentando la polarización interna. Se favorece la transferencia de carga, provocando un acercamiento de las bandas electrónicas y una isomerización más rápida.
- Tipo pseudo-estilbenos: las bandas π→π* y n→π* prácticamente se superponen en una sola absorción ancha y desplazada al rojo, de manera que la isomerización ocurre en escalas de tiempo muy cortos (picosegundos).

Se puede ver un esquema de los tipos de azobenceno en la Fig. 1.2 junto a sus curvas características de absorción.

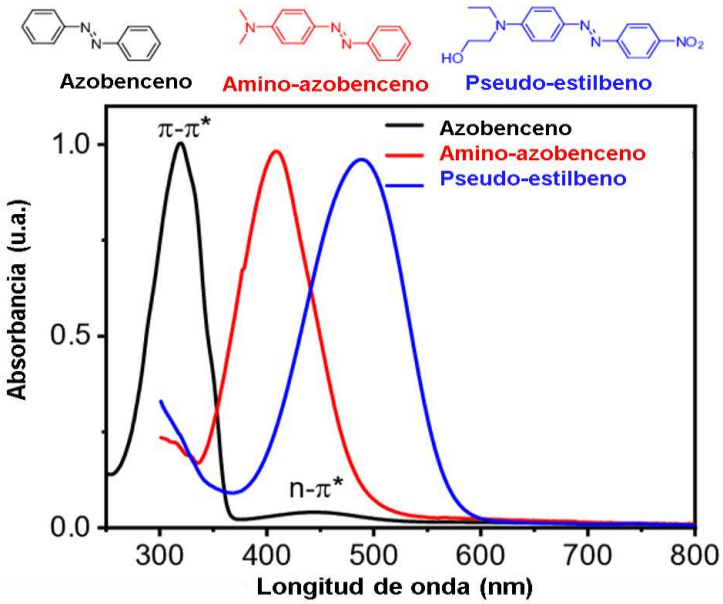


Fig. 1.2 Tipos de azobencenos y sus curvas de absorción UV.

El interés actual en estos materiales se extiende a sus propiedades superficiales, donde la fotoisomerización del azobenceno puede cambiar la forma en que la superficie interactúa con los líquidos, fenómeno conocido como mojabilidad. En este análisis, es crucial distinguir entre la energía superficial, propiedad termodinámica de cohesión en la interfase, y el ángulo de contacto, manifestación macroscópica de dicha energía. Mientras que un ángulo de contacto elevado indica hidrofobicidad, el ángulo de deslizamiento aporta información sobre la histéresis y la adhesión de la gota: una superficie puede ser hidrofóbica, pero retener la gota, o ser autolimpiante si permite que esta deslice con una inclinación mínima (Tsuda y Sakata 2017). Este fenómeno se origina a nivel molecular: en la forma *trans*, las moléculas de azobenceno en la superficie suelen estar más ordenadas y con una orientación que expone los grupos menos polares hacia el exterior, lo que reduce la energía superficial y favorece que el agua se "deslice" sobre la superficie.

En cambio, cuando la luz UV induce la conversión a la forma *cis*, las moléculas se doblan, aumentando su momento dipolar y exponiendo los grupos más polares o cargados hacia la superficie. Esto incrementa la energía superficial y favorece la

interacción intermolecular con el agua, haciendo que el ángulo de contacto disminuya. Esto se puede modificar de acuerdo al entorno del polímero en el que esté inmersa la molécula y el tipo de uniones que posea. Además, este efecto puede potenciarse cuando el material posee rugosidad o porosidad a nivel nanométrico: la estructura irregular puede atrapar aire, amplificando los efectos de hidrofobicidad o hidrofilicidad. Así, una superficie modificada con grupos azobenceno puede pasar de superhidrófoba a superhidrófila mediante radiación UV, permitiendo crear recubrimientos con patrones reescribibles de mojabilidad o superficies con adhesión controlada. Por ejemplo, se reportó un film de ópalo inverso con azobenceno donde tanto la energía superficial como el ángulo de deslizamiento aumentaron tras radiación (Junchao Liu et al. 2025).

La posibilidad de modificar propiedades ópticas, mecánicas y superficiales de un mismo material mediante luz convierte a los sistemas con azobenceno en plataformas versátiles para el desarrollo de recubrimientos inteligentes. Dependiendo de su formulación, pueden utilizarse en almacenamiento óptico, guías de onda, sensores, superficies *anti-fouling* o materiales autorreparables. En todos los casos, el principio básico es el mismo: la luz actúa como una herramienta para reorganizar la materia desde la escala molecular hasta la macroscópica de manera controlada y reversible (De Martino et al. 2020).

Un área complementaria e igualmente relevante en superficies inteligentes es la de los polímeros fluorados. Estos polímeros han sido ampliamente estudiados por su baja energía superficial, lo que los hace particularmente útiles para aplicaciones como recubrimientos hidrofóbicos, superficies antiadherentes, dieléctricos de transistores y recubrimientos antirreflectantes (Jean-Denis Brassard et al. 2012; Miccio et al. 2015; Améduri 2020a). Esta característica proviene principalmente de los enlaces C–F, que provocan una disminución de la tensión superficial y una menor afinidad por el agua y otros líquidos (Richard D. Chambers 2009; Penoff et al. 2012). Además de su baja tensión superficial, estos materiales destacan por su transparencia óptica, bajo índice

de refracción y mínima absorción de humedad, consolidándose como componentes fundamentales en sistemas autolimpiantes y dispositivos electrónicos avanzados (Dennis W. Smith et al. 2014; D. Li et al. 2024).

En polímeros con cromóforos fotoactivos la modificación con especies fluoradas hace que sea posible desarrollar superficies con hidrofobicidad conmutable. Como ya se explicó, este fenómeno se basa en el cambio del momento dipolar del cromóforo durante la fotoisomerización, lo que altera drásticamente la energía libre de la superficie (Ichimura et al. 2000; Ji Liu et al. 2017). Por ejemplo, se han fabricado películas multicapa modificadas con azobencenos fluorados que permiten alternar reversiblemente entre estados de superhidrofobicidad y superhidrofilicidad mediante radiación UV, aprovechando la baja energía superficial de las cadenas fluoradas en su estado más estable (Sun et al. 2004; Lim et al. 2006). La isomerización fotoinducida del azobenceno altera su momento dipolar y desorganiza el empaquetamiento de las moléculas, lo que cambia la exposición de los grupos fluorados y modifica la energía superficial, provocando un cambio significativo en el ángulo de contacto del agua (Rashid et al. 2018).

Diversos estudios han reportado que las cadenas o grupos fluorados tienden a migrar y concentrarse en la interfase aire-película de materiales entrecruzados, disminuyendo la energía superficial y modificando las propiedades interfaciales. Se puede observar un esquema de este comportamiento en la Fig. 1.3.

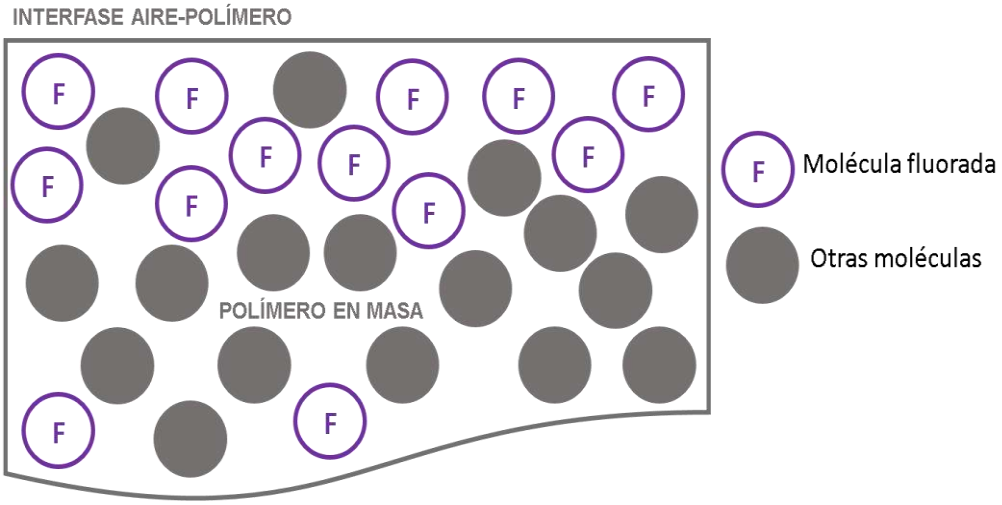


Fig. 1.3 Esquema de migración del flúor hacia la interfase aire-polímero.

En redes epoxi-amina parcialmente fluoradas, Miccio et al. demostraron mediante espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y espectroscopia dieléctrica que la introducción de segmentos fluorados no sólo altera la dinámica en masa, sino que también produce un enriquecimiento superficial en flúor, asociado a la orientación preferencial de los grupos $–CF_2$ /$–CF_3$ hacia la superficie (Miccio et al. 2010, 2011). Penoff et al. observaron un comportamiento similar en películas de poliuretanos y redes epoxi modificadas químicamente con cadenas perfluoroalquílicas, donde la señal superficial de flúor detectada por XPS fue significativamente superior al contenido promedio en masa (Penoff et al. 2007, 2013). Este enriquecimiento se correlacionó con el incremento del ángulo de contacto y la mayor hidrofobicidad superficial. Por otra parte, Glaris et al. analizaron el proceso de curado de una resina epoxi conteniendo un aditivo fluorado y confirmaron que, durante el entrecruzamiento, el aditivo migra espontáneamente hacia la superficie. Este fenómeno de segregación superficial está impulsado por la tendencia termodinámica del sistema a minimizar la energía libre interfacial mediante la exposición de grupos de baja polarizabilidad en la interfase aire-polímero (Genzer 2005; Glaris et al. 2015). Investigaciones previas han demostrado que esta migración ocurre de manera competitiva con la cinética de curado, permitiendo que incluso concentraciones bajas de aditivos fluorados dominen las propiedades

superficiales del material final sin comprometer la integridad estructural de la matriz (Jones y Kramer 1993; Améduri y Sawada 2016).

Este fenómeno de enriquecimiento superficial es fundamental, porque permite que la capa externa del polímero tenga una densidad de grupos C–F mucho mayor que en el interior, lo que reduce la energía superficial sin sacrificar las propiedades mecánicas internas del polímero (Miccio et al. 2011). En el marco de los azopolímeros modificados con flúor, resulta fundamental destacar que este enriquecimiento superficial de grupos fluorados potencia la fotorespuesta del material mediante un mecanismo de movimiento cooperativo. En sistemas donde las cadenas fluoradas están vinculadas o son adyacentes a las unidades de azobenceno, la fotoisomerización del cromóforo actúa como un “motor molecular” que induce una reorientación de los segmentos fluorados circundantes. Durante la transición *trans-cis*, el cambio conformacional del azobenceno moviliza las cadenas fluoradas de baja energía, exponiendo simultáneamente grupos más polares de la red hacia la interfase. Este desplazamiento cooperativo amplifica drásticamente la variación de la energía libre superficial en comparación con sistemas no fluorados (Ichimura et al. 2000; Seki 2009; Paik et al. 2007; Améduri 2020a). Estas características en conjunto respaldan la estrategia de utilizar polímeros fluorados, en particular combinados con azobencenos, para diseñar superficies inteligentes con mojabilidad modulable, estabilidad y funcionalidad en aplicaciones avanzadas.

1.2.4. Mecanismos de autorreparación y el surgimiento de los vitrímeros

Más allá de estas propiedades superficiales, los recubrimientos inteligentes también buscan incorporar mecanismos que permitan prolongar su vida útil, entre ellos la autorreparación. Este concepto apunta a reducir la necesidad de reemplazo o sobreproducción de materiales mediante sistemas capaces de recuperar su integridad

después del daño. Los materiales autorreparables pueden utilizarse de dos maneras. En los sistemas extrínsecos, la reparación depende de agentes curativos encapsulados o embebidos en el material. Las microcápsulas liberan el agente de forma autonómica sólo cuando se rompen por el avance de una grieta, rellenando la fractura mediante polimerización *in-situ* (White et al. 2001). Por otro lado, los sistemas microvasculares, inspirados en redes biológicas, pueden transportar un mayor volumen de fluido y reparar daños de mayor escala o de carácter repetitivo en la misma zona (Toohey et al. 2007). Aunque estos métodos han demostrado una alta eficiencia de reparación, presentan grandes limitaciones: son procesos intrínsecamente irreversibles, una vez agotado el agente, la zona pierde su capacidad de respuesta, y añaden una complejidad significativa al procesamiento y la homogeneidad del material original (Blaiszik et al. 2010; Ekeocha James 2021).

En cambio, la autorreparación intrínseca ocurre gracias a enlaces dinámicos o interacciones supramoleculares integradas en la arquitectura del polímero. Estos enlaces poseen la capacidad de disociarse y recombinarse reversiblemente, permitiendo múltiples ciclos de reparación ante daños repetitivos (Lehn 2002; Wojtecki et al. 2011). Entre los mecanismos más estudiados se encuentran las reacciones covalentes reversibles, como los intercambios de disulfuros, iminas o la cicloadición de Diels-Alder, y diversas interacciones no covalentes, tales como enlaces de hidrógeno, interacciones π-π y fuerzas iónicas. Un ejemplo de este comportamiento se observa en los elastómeros supramoleculares, donde los enlaces de hidrógeno actúan como "velcros" moleculares que se disocian ante un esfuerzo mecánico y se recombinan espontáneamente al entrar en contacto, restaurando la integridad del material (Cordier et al. 2008).

En todos estos sistemas, la eficacia de la reparación depende de la movilidad de las cadenas. Para cerrar una grieta, normalmente es necesario que las superficies dañadas tengan contacto físico para que los enlaces puedan reformarse (Williams Roberto J.

2013; Byrne Prudente et al. 2023). Es precisamente en este punto donde los azopolímeros presentan una ventaja distintiva, ya que la autorreparación ocurre mediante un fenómeno de plasticidad fotoinducida, generando un flujo de masa local que aporta la movilidad necesaria de forma activa. Este movimiento inducido por la luz permite que el material ocupe el espacio de la grieta y restablezca los enlaces en la zona dañada. Como ejemplos destacados de esta funcionalidad, se han desarrollado redes entrecruzadas capaces de reparar grietas superficiales en minutos bajo radiación de luz visible o UV (Yadav et al. 2019).

Un caso particular de interés para este trabajo surge de la combinación de unidades de azobenceno con segmentos fluorados dentro de una misma estructura polimérica. En estos sistemas, se integra la capacidad de transporte de masa fotoinducido de los *grupos azo* con la baja energía superficial intrínseca de los grupos fluorados. Esta sinergia permite que el movimiento cooperativo de masa, explicado previamente, actúe como un motor de difusión superficial, aumentando la eficiencia en la autorreparación de microfisuras. Este fenómeno se atribuye a que la isomerización del azobenceno no solo cierra físicamente la grieta, sino que facilita la migración de los grupos fluorados hacia la nueva interfase polímero-aire creada, restaurando las propiedades originales del recubrimiento simultáneamente con su integridad mecánica (Paik et al. 2007; Sano et al. 2015).

Este comportamiento posiciona a los azopolímeros como un puente entre la respuesta óptica y la reparación física, abriendo paso a otro caso particular de autorreparación intrínseca basada en enlaces dinámicos de intercambio: los vitrímeros.

El concepto de vitrímeros fue introducido por Leibler en 2011, marcando un hito en la ciencia de polímeros al presentar una red entrecruzada que, a diferencia de los termorrígidos clásicos, permite la redistribución de sus conexiones covalentes mediante reacciones de intercambio asociativo (Montarnal et al. 2011; Supriya et al. 2025). Estos

materiales surgieron dentro del desarrollo de las redes covalentes adaptables (CAN, por sus siglas en inglés), una familia de polímeros que utiliza la química dinámica para vincular la elevada resistencia de los termorrígidos y la capacidad de procesamiento de los termoplásticos (F. I. Altuna et al. 2016; Fortman et al. 2015; Balcerak-Woźniak et al. 2024). Históricamente, los vitrímeros basados en resinas epoxi fueron los primeros en ser reportados (Yang Yang et al. 2021), estableciendo a los sistemas epóxicos como el punto de partida tecnológico y el modelo más estudiado en la literatura. Su diseño original respondió a la necesidad de obtener materiales con excelentes propiedades mecánicas que, al mismo tiempo, permitieran incorporar mecanismos de reciclabilidad y sostenibilidad (Zou et al. 2017). A partir de este éxito inicial con las matrices epoxi, el principio vitrimérico se ha extendido a una amplia gama de polímeros comerciales como los polilácticos, poliuretanos, policarbonatos, poliestirenos y polidimetilsiloxanos, entre otros (Hayashi y Yano 2020). Sin embargo, debido a su versatilidad y a la robustez de sus propiedades finales, los sistemas basados en epoxi continúan siendo la plataforma principal para explorar nuevas funcionalidades, como la respuesta a estímulos térmicos y lumínicos que se aborda en este trabajo.

A diferencia de las redes termorrígidas convencionales donde los enlaces son fijos y permanentes, en los vitrímeros la red puede reorganizarse sin perder su integridad estructural. Este comportamiento reside en el tipo de intercambio químico de sus enlaces. Es fundamental distinguir entre dos mecanismos de intercambio (Hayashi 2022):

- Mecanismo disociativo: En este proceso, un enlace se rompe primero para formar un nuevo enlace después. Esto crea intermediarios con enlaces "sueltos", lo que reduce temporalmente la densidad de entrecruzamiento y puede comprometer la cohesión del material.
- Mecanismo asociativo: En el cual, el nuevo enlace se forma antes o al mismo tiempo que se rompe el anterior. Al no haber un paso intermedio con enlaces rotos, el

número total de conexiones en la red se mantiene constante. Este mecanismo explica la naturaleza de los vitrímeros, lo que mantiene la densidad de entrecruzamiento evitando la pérdida de integridad geométrica de la pieza, incluso a temperaturas muy por encima de su Tg (Denissen et al. 2016; Winne et al. 2019).

El carácter asociativo diferencia a los vitrímeros de otros sistemas que podrían degradarse al someterse a un aumento de temperatura (Capelot et al. 2012; Brutman et al. 2014). El ejemplo más común de este mecanismo son las reacciones dinámicas de transesterificación (DTE) que poseen los vitrímeros, donde los grupos participantes intercambian enlaces continuamente (Demongeot et al. 2016; Podgórski et al. 2020). Cuando el polímero se calienta por encima de una temperatura crítica, estos intercambios ocurren a una velocidad suficiente como para que toda la red pueda fluir lentamente, lo que habilita procesos como soldadura térmica, autorreparación de daños, reciclado y deformación viscosa. Se puede observar un esquema ilustrativo en la Fig. 1.4. Para un recubrimiento, esta dinámica es extremadamente valiosa: permite que el material "fluya" para reparar una grieta mediante calor, sin perder la resistencia química que caracteriza a las resinas epoxi (Wei Zhang, y Yinghua Jin 2018). Así, el vitrímero no sólo protege al sustrato, sino que posee la capacidad de reparar su propia superficie, extendiendo significativamente su vida útil.

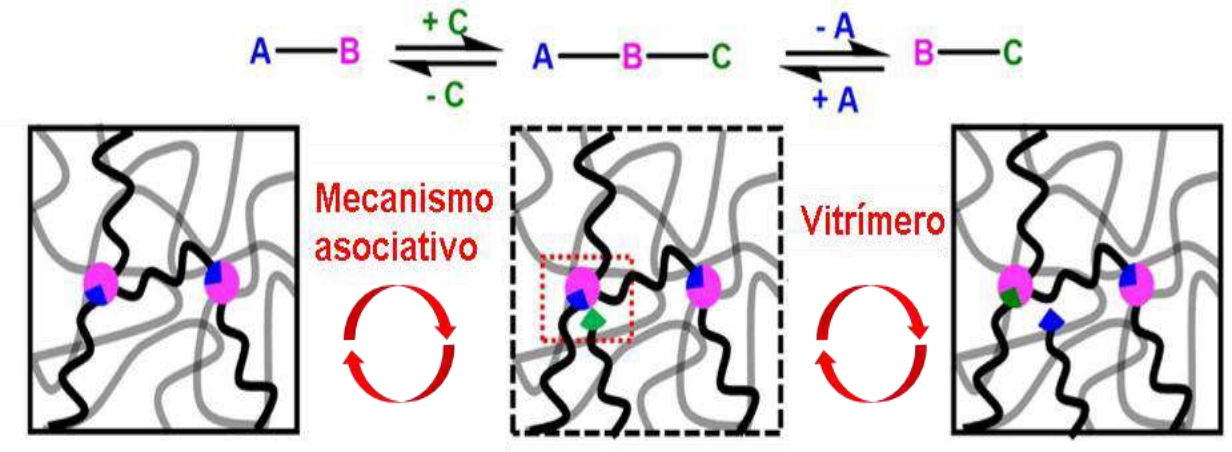


Fig. 1.4 Esquema de reacciones de formación de vitrímeros por mecanismo asociativo y transesterificación. Traducción al español del esquema presentado por Zheng (Zheng et al. 2021).

En los vitrímeros modificados con azobenceno, la autorreparación puede activarse mediante una doble vía: por un lado la activación térmica antes explicada, que facilita la el intercambio de enlaces de forma asociativa generando el flujo del material hacia la fisura; y por otro lado, la activación lumínica, donde la isomerización del azobenceno genera una plasticidad fotoinducida que moviliza las cadenas a nivel molecular (Ube y Ikeda 2014; Yuzhan Li et al. 2016). Esta sinergia funcional permite que el material combine la plasticidad fotoinducida para el sellado físico de grietas con la reorganización topológica de la red química, garantizando la recuperación de su integridad estructural.

El marco teórico desarrollado establece las bases conceptuales para los objetivos de esta tesis, donde la arquitectura de los cromóforos, la composición química de las matrices poliméricas y la cinética de los enlaces vitriméricos se integran para dar lugar a nuevos materiales inteligentes. Bajo esta perspectiva, la investigación se estructura en dos ejes fundamentales que vinculan el diseño molecular con el desempeño del material. El primero de ellos propone la incorporación de derivados de azobenceno y cadenas fluoradas en precursores epoxi-poliuretano. Se busca determinar el efecto de la arquitectura química de estas unidades sobre las propiedades de superficie, tales como la mojabilidad conmutable, la respuesta óptica, la eficiencia de la autorreparación

y la estabilidad frente a la degradación. Mediante este enfoque, se pretende establecer las pautas necesarias para obtener respuestas precisas ante la luz mediante ajustes estructurales a escala nanométrica.

En una segunda dirección, el trabajo aborda el desarrollo de materiales capaces de reorganizar su topología interna. Esta etapa se centra en la síntesis de vitrímeros de epoxi-ácido fotoactivos que integren la dinámica de los enlaces covalentes reversibles con la isomerización del azobenceno. El propósito principal es evaluar la relajación de tensiones y la autorreparación, explorando la viabilidad de activar estos procesos de forma selectiva mediante luz y calor tanto en masa como en forma de recubrimiento.

1.3 REFERENCIAS

Akafuah, Nelson K., Sadegh Poozesh, Ahmad Salaimeh, Gabriela Patrick, Kevin Lawler, y Kozo Saito. 2016. «Evolution of the Automotive Body Coating Process—A Review». Coatings 6 (2): 24. https://doi.org/10.3390/coatings6020024.

Alabiso, Walter, y Sandra Schlögl. 2020. «The Impact of Vitrimers on the Industry of the Future: Chemistry, Properties and Sustainable Forward-Looking Applications». *Polymers* 12 (8): 1660. https://doi.org/10.3390/polym12081660.

Aljamali, Nagham Mahmood. 2015. «Review in Azo Compounds and Its Biological Activity». *Biochemistry & Analytical Biochemistry* 04 (02). https://doi.org/10.4172/2161-1009.1000169.

Altuna, F. I., C. E. Hoppe, y R. J. J. Williams. 2016. «Shape Memory Epoxy Vitrimers Based on DGEBA Crosslinked with Dicarboxylic Acids and Their Blends with Citric Acid». *RSC Advances* 6 (91): 88647-55. https://doi.org/10.1039/C6RA18010H.

Améduri, Bruno. 2020. «The Promising Future of Fluoropolymers». *Macromolecular Chemistry and Physics* 221 (8): 1900573. https://doi.org/10.1002/macp.201900573.

Améduri y Sawada. 2016. *Fluorinated Polymers: Volume 2: Applications*. https://books.rsc.org/books/edited-volume/1472/Fluorinated-Polymers-Volume-2-Applications.

ÓóAmini Jahromi, Samira, Ghazal Farahavar, Masoud Nasiri Zarandi, y Ali Mohammad Tamaddon. 2024. «Unraveling the potential of polydopamine-assisted photoresponsive polyurethanes for industrial and biomedical applications».

Journal of Industrial and Engineering Chemistry 130 (febrero): 73-90. https://doi.org/10.1016/j.jiec.2023.09.045.

Arno Schut. 2025. *Smart and Functional Coatings: Nanotechnology in Coatings*. https://dokumen.pub/smart-and-functional-coatings-nanotechnology-in-coatings.html.

Ates, Murat, Selin Karadag, Aysegul Akdogan Eker, y Bulent Eker. 2022. «Polyurethane Foam Materials and Their Industrial Applications». *Polymer International* 71 (10): 1157-63. https://doi.org/10.1002/pi.6441.

Balcerak-Woźniak, Alicja, Monika Dzwonkowska-Zarzycka, Janina Kabatc-Borcz, Alicja Balcerak-Woźniak, Monika Dzwonkowska-Zarzycka, y Janina Kabatc-Borcz. 2024. «A Comprehensive Review of Stimuli-Responsive Smart Polymer Materials—Recent Advances and Future Perspectives». *Materials* 17 (17). https://doi.org/10.3390/ma17174255.

Bekbayeva, L., E. S. Negim, R. Zhanibekov, et al. 2026. «Epoxy Coatings for Anticorrosion Applications: A Review». *Kompleksnoe Ispolzovanie Mineralnogo Syra = Complex Use of Mineral Resources* 337 (2): 35-46. https://doi.org/10.31643/2026/6445.15.

Bertani, Roberta, Alessandra Bartolozzi, Alessandro Pontefisso, Marino Quaresimin, y Michele Zappalorto. 2021. «Improving the Antimicrobial and Mechanical Properties of Epoxy Resins via Nanomodification: An Overview». *Molecules* 26 (17): 5426. https://doi.org/10.3390/molecules26175426.

Beyrami, Homa, Marzieh Golshan, Ali Zardehi-Tabriz, y Mehdi Salami-Kalajahi. 2025. *Smart Coatings: Fundamentals, Preparation Approaches, and Applications*. https://doi.org/10.1002/admt.202500574.

Bhatnagar, M. S. 1993. «Epoxy Resins from 1980 to Date. Part 1». *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 32 (1-2): 53-113. https://doi.org/10.1080/03602559308020155.

Blaiszik, Ben, Sharlotte Kramer, Solar Olugebefola, Jeffrey Moore, y Nancy Sottos. 2010. «Self-Healing Polymers and Composites». *Annu. Rev. Mater. Res* 40 (junio): 179-211211. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104532.

Brendley, W. H., y R. D. Bakule. 1985. «Chemistry and Technology of Acrylic Resins for Coatings». En *Applied Polymer Science*, vol. 285. ACS Symposium Series 285. American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/bk-1985-0285.ch042.

Brun, L., Ruggero Golini, Gary Gereffi, C. Moro, y Hua-sheng Zhu. 2010. «THE DEVELOPMENT AND DIFFUSION OF POWDER COATINGS IN THE UNITED STATES AND EUROPE». https://www.semanticscholar.org/paper/THE-DEVELOPMENT-AND-DIFFUSION-OF-POWDER-COATINGS-IN-Brun-Golini/d1818351892abfaa5cdc0d75cab17387b6293d30.

Brutman, Jacob P., Paula A. Delgado, y Marc A. Hillmyer. 2014. «Polylactide Vitrimers». *ACS Macro Letters* 3 (7): 607-10. https://doi.org/10.1021/mz500269w.

Bueche, F. 1953. «Segmental Mobility of Polymers Near Their Glass Temperature». *The Journal of Chemical Physics* 21 (10): 1850-55. https://doi.org/10.1063/1.1698677.

Buruiana, Emil C., y Tinca Buruiana. 2001. «Polyurethane Cationomers with Azobenzene Side Groups in the Flexible Component. Synthesis, Characterization, and Properties». *Polymer Journal* 33 (10): 723-31. https://doi.org/10.1295/polymj.33.723.

Buruiana, Tinca, y Emil C. Buruiana. 2004. «Synthesis and Characterization of Polyurethane Anionomers with Bisazoaromatic Chromophores and Carboxylate Groups». *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 42 (21): 5463-70. https://doi.org/10.1002/pola.20370.

Byrne Prudente, Tomás E., Diandra Mauro, Julieta Puig, Facundo I. Altuna, Tatiana Da Ros, y Cristina E. Hoppe. 2023. «Synthesis and Processing of Near Infrared—Activated Vitrimer Nanocomposite Films Modified with β-Hydroxyester-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes». *C* 9 (4): 119. https://doi.org/10.3390/c9040119.

Campos, Gabriela C., Luciana M. Sáiz, Valeria Pettarin, Ileana A. Zucchi, y María J. Galante. 2024. «Self-healing recyclable polymers based on azobenzenes with thermoset like behaviour». *Polymer* 290 (enero): 126560. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126560.

Cao, Zi-Quan, y Guo-Jie Wang. 2016. «Multi-Stimuli-Responsive Polymer Materials: Particles, Films, and Bulk Gels». *The Chemical Record* 16 (3): 1398-435. https://doi.org/10.1002/tcr.201500281.

Capelot, Mathieu, Miriam M. Unterlass, François Tournilhac, y Ludwik Leibler. 2012. «Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition». *ACS Macro Letters* 1 (7): 789-92. https://doi.org/10.1021/mz300239f.

Capricho, Jaworski C., Bronwyn Fox, y Nishar Hameed. 2020. «Multifunctionality in Epoxy Resins». *Polymer Reviews* 60 (1): 1-41. https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1650063.

Chen, Xiaoyi, Bingbing Zheng, Shujing Zhou, Chengyang Shi, Yiwei Liang, y Lina Hu. 2024. «Development and Application of Intelligent Coating Technology: A Review». *Coatings* 14 (5): 597. https://doi.org/10.3390/coatings14050597.

Christie, Robert. 2014. *Colour Chemistry*. https://doi.org/10.1039/9781782626510.

Cordier, Philippe, François Tournilhac, Corinne Soulié-Ziakovic, y Ludwik Leibler. 2008. «Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly». *Nature* 451 (7181): 977-80. https://doi.org/10.1038/nature06669.

Cuevas, José María, Rubén Seoane-Rivero, Rodrigo Navarro, y Ángel Marcos-Fernández. 2020. «Coumarins into Polyurethanes for Smart and Functional Materials». *Polymers* 12 (3): 630. https://doi.org/10.3390/polym12030630.

Daghigh, Vahid, Hamid Daghigh, y Roger Harrison. 2025. «High-Temperature Polyimide Composites—A Review on Polyimide Types, Manufacturing, and Mechanical and Thermal Behavior». *Journal of Composites Science* 9 (10): 526. https://doi.org/10.3390/jcs9100526.

Das, Abhijit, y Prakash Mahanwar. 2020. «A brief discussion on advances in polyurethane applications». *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (3): 93-101. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002.

De Lange, J. J., John Monteath Robertson, y Ida Woodward. 1939. «X -ray crystal analysis of trans-azobenzene». *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences* 171 (946): 398-410. https://doi.org/10.1098/rspa.1939.0073.

De Martino, S., F. Mauro, y P. A. Netti. 2020. «Photonic Applications of Azobenzene Molecules Embedded in Amorphous Polymer». *La Rivista Del Nuovo Cimento* 43 (12): 599-629. https://doi.org/10.1007/s40766-021-00014-x.

Demongeot, A., S. J. Mougnier, S. Okada, C. Soulié-Ziakovic, y F. Tournilhac. 2016. «Coordination and Catalysis of Zn2+ in Epoxy-Based Vitrimers». *Polymer Chemistry* 7 (27): 4486-93. https://doi.org/10.1039/C6PY00752J.

Denissen, Wim, Johan M. Winne, y Filip E. Du Prez. 2016. «Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity». *Chemical Science* 7 (1): 30-38. https://doi.org/10.1039/C5SC02223A.

Dennis W. Smith, Scott T. Iacono, y Suresh S. Iyer. 2014. «Handbook of Fluoropolymer Science and Technology | Wiley». Wiley.Com. https://www.wiley.com/en-us/Handbook+of+Fluoropolymer+Science+and+Technology+-p-9780470079935.

Dewprashad, Brahmadeo, y E. J. Eisenbraun. 1994. «Fundamentals of Epoxy Formulation». *Journal of Chemical Education* 71 (4): 290. https://doi.org/10.1021/ed071p290.

Dinu, Roxana, Anastasiia Pidvoronia, Ugo Lafont, Olivier Damiano, y Alice Mija. 2023. *High Performance, Recyclable and Sustainable by Design Natural Polyphenol-Based Epoxy Polyester Thermosets*. marzo 20. https://doi.org/10.1039/D2GC04414E.

Dong, Aiqing, Qiguang Liu, Huarui Yao, Jiahao Ma, Jue Cheng, y Junying Zhang. 2025. «Epoxy Vitrimer with Excellent Mechanical Properties and High Tg for Detachable Structural Adhesives». *ACS Applied Materials & Interfaces* 17 (9): 14578-90. https://doi.org/10.1021/acsami.4c22337.

Ekeocha James. 2021. «Challenges and Opportunities of Self-Healing Polymers and Devices for Extreme and Hostile Environments - - 2021 - - Wiley Online Library». *33* 2008052. https://advanced.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.202008052.

Ellis, Bryan, ed. 1993. *Chemistry and Technology of Epoxy Resins*. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9.

Ezzati, Noushin, Ebad Asadi, Majid Abdouss, y Elaheh Kowsari. 2021. «Polyurethane». En *Functionalized Polymers*. CRC Press.

Fabian, J., Hartmann. 1982. «Light Absorption of Organic Colorants-Theoretical Treatment and Empirical Rules». *Journal Für Praktische Chemie* 324 (2): 350-51. https://doi.org/10.1002/prac.19823240223.

Fernando, Raymond H. 2009. «Nanocomposite and Nanostructured Coatings: Recent Advancements». En *Nanotechnology Applications in Coatings*, vol. 1008. ACS Symposium Series 1008. American Chemical Society. https://doi.org/10.1021/bk-2009-1008.ch001.

Ferry, John. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd Edition. https://www.wiley.com/en-es/Viscoelastic+Properties+of+Polymers%2C+3rd+Edition-p-9780471048947.

Fortman, David J., Jacob P. Brutman, Christopher J. Cramer, Marc A. Hillmyer, y William R. Dichtel. 2015. «Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers». *Journal of the American Chemical Society* 137 (44): 14019-22. https://doi.org/10.1021/jacs.5b08084.

Fujishima, Akira, Xintong Zhang, y Donald A. Tryk. 2008. «TiO2 photocatalysis and related surface phenomena». *Surface Science Reports* 63 (12): 515-82. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001.

Gelfant, Frederick S. 1993. «An Historical Perspective on the Advancement of Coating Technology for the Protection of Concrete». https://dx.doi.org/10.5006/C1993-93445.

Genzer, Jan. 2005. «Templating Surfaces with Gradient Assemblies». *The Journal of Adhesion* 81 (3-4): 417-35. https://doi.org/10.1080/00218460590944855.

Ghosh, Biswajit, y Marek W. Urban. 2009. «Self-Repairing Oxetane-Substituted Chitosan Polyurethane Networks». *Science* 323 (5920): 1458-60. https://doi.org/10.1126/science.1167391.

Glaris, P., J. F. Coulon, M. Dorget, y F. Poncin-Epaillard. 2015. «Surface Migration of Fluorinated Additive during the Curing of Epoxy Resin». *Composites Part B: Engineering* 73 (mayo): 10-15. https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.12.020.

Gordon, Paul Francis, y Peter Gregory. 1987. *Organic Chemistry in Colour*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-82959-8.

Gu, Hongbo, Chao Ma, Junwei Gu, et al. 2016. «An Overview of Multifunctional Epoxy Nanocomposites». *Journal of Materials Chemistry C* 4 (25): 5890-906. https://doi.org/10.1039/C6TC01210H.

Habashi, Fathi. 2019. «Witt and the Theory of Dyeing». *Latest Trends in Textile and Fashion Designing* 3 (4): 640-43. https://doi.org/10.32474/LTTFD.2019.03.000167.

Hampson, G. C., y J. Monteath Robertson. 1941. «Bond Lengths and Resonance in the Cis-Azobenzene Molecule». *Journal of the Chemical Society (Resumed)*, n.º 0 (enero): 409-13. https://doi.org/10.1039/JR9410000409.

Hayashi, Mikihiro. 2022. «Rheological Characteristics of Cross-Linked Materials with Associative Bond Exchange Mechanisms». *Nihon Reoroji Gakkaishi* 50 (1): 15-20. https://doi.org/10.1678/rheology.50.15.

Hayashi, Mikihiro, y Ryoto Yano. 2020. «Fair Investigation of Cross-Link Density Effects on the Bond-Exchange Properties for Trans-Esterification-Based Vitrimers with Identical Concentrations of Reactive Groups». *Macromolecules* 53 (1): 182-89. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01896.

Hill, Jonathan P. 2024. «Novel Functional Organic Chromophores». *ECS Meeting Abstracts* MA2024-01 (14): 1153. https://doi.org/10.1149/MA2024-01141153mtgabs.

Hisham, Shameer, Norazilawati Muhamad Sarih, Hairul Anuar Tajuddin, Zul Hazrin Zainal Abidin, y Zanariah Abdullah. 2021. «Unraveling the Surface Properties of PMMA/Azobenzene Blends as Coating Films with Photoreversible Surface Polarity». *RSC Advances* 11 (25): 15428-37. https://doi.org/10.1039/D1RA01192H.

Hofmann, P. W. 1860. «VI. Contributions towards the history of azobenzol and benzidine». *Proceedings of the Royal Society of London*, n.º 10: 585-88. https://doi.org/10.1098/rspl.1859.0118.

Ichimura, Kunihiro, Sang-Keun Oh, y Masaru Nakagawa. 2000. «Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface». *Science (New York, N.Y.)* 288 (julio): 1624-26. https://doi.org/10.1126/science.288.5471.1624.

Jayakumari, Ls, M. Arun Kumar, B. Arunbala, y R. Sailaja. 2022. «A REVIEW ON RECYCLING OF THERMOSETS». *International Journal of Scientific & Engineering Research* 13 (03): 870-88. https://doi.org/10.14299/ijser.2022.03.05.

Jean-Denis Brassard, D.K. Sarkar, y Jean Perron. 2012. *Fluorine Based Superhydrophobic Coatings | MDPI*. 2 (2): 453-64. https://doi.org/10.3390/app2020453.

Jiang, Rijia, Xiangyu Zheng, Shanshan Zhu, et al. 2023. «Recent Advances in Functional Polyurethane Chemistry: From Structural Design to Applications». *ChemistrySelect* 8 (11): e202204132. https://doi.org/10.1002/slct.202204132.

Jones, R. A. L., y E. J. Kramer. 1993. «The surface composition of miscible polymer blends». *Polymer* 34 (1): 115-18. https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90292-I.

Kalali, Ehsan Naderi, Xin Wang, y De-Yi Wang. 2016. «Multifunctional Intercalation in Layered Double Hydroxide: Toward Multifunctional Nanohybrids for Epoxy Resin». *Journal of Materials Chemistry A* 4 (6): 2147-57. https://doi.org/10.1039/C5TA09482H.

Karna, Namita, Girish M. Joshi, y S. T. Mhaske. 2023. «Structure-property relationship of silane-modified polyurethane: A review». *Progress in Organic Coatings* 176 (marzo): 107377. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107377.

Kartsonakis, Ioannis. 2021. *Advances in Smart Coatings: Classification, Improvements and Applications*. mayo 8. https://doi.org/10.3390/CMDWC2021-09964.

Kaur, Ravinder, Sanjeev Kumar Verma, y Rajeev Mehta. 2025. «Tailoring the Properties of Polyurethane Composites: A Comprehensive Review». *Polymer-Plastics Technology and Materials* 64 (13): 2004-18. https://doi.org/10.1080/25740881.2025.2493869.

Kausar, Ayesha. 2018. «Polymer coating technology for high performance applications: Fundamentals and advances». *Journal of Macromolecular Science, Part A* 55 (5): 440-48. https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453266.

Kouser, Taiba, Farahah Nur, Abdulrahman Aliyu, Faizah Altaf, Hina Zulfiqar, y Luai M. Alhems. 2025. «Applications of Epoxy Resins as a Coating Technology in Fluid Systems». *ChemBioEng Reviews* 12 (2): e70000. https://doi.org/10.1002/cben.70000.

Kumanotani, Ju. 1995. «Urushi (oriental lacquer) — a natural aesthetic durable and future-promising coating». *Progress in Organic Coatings* 26 (2): 163-95. https://doi.org/10.1016/0300-9440(95)00559-5.

Langhals, Heinz. 2004. «Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments. 3rd Revised Edition. By Heinrich Zollinger.» *Angewandte Chemie International Edition* 43 (40): 5291-92. https://doi.org/10.1002/anie.200385122.

Lee, H., y K. Neville. 1967. *HANDBOOK OF EPOXY RESINS*. https://trid.trb.org/View/108171.

Lehn, Jean-Marie. 2002. «Supramolecular Polymer Chemistry—Scope and Perspectives». *Polymer International* 51 (10): 825-39. https://doi.org/10.1002/pi.852.

Lesser, Alan J., y Emmett Crawford. 1997. «The Role of Network Architecture on the Glass Transition Temperature of Epoxy Resins». *Journal of Applied Polymer Science* 66 (2): 387-95. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19971010)66:2%253C387::AID-APP19%253E3.0.CO;2-V.

Li, Donghan, Lu Yu, Zhan Lu, et al. 2024. «Synthesis, Structure, Properties, and Applications of Fluorinated Polyurethane». *Polymers* 16 (7). https://doi.org/10.3390/polym16070959.

Li, Yuzhan, Orlando Rios, Jong K. Keum, Jihua Chen, y Michael R. Kessler. 2016. «Photoresponsive Liquid Crystalline Epoxy Networks with Shape Memory Behavior and Dynamic Ester Bonds». *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (24): 15750-57. https://doi.org/10.1021/acsami.6b04374.

Lim, Ho Sun, Joong Tark Han, Donghoon Kwak, Meihua Jin, y Kilwon Cho. 2006. «Photoreversibly Switchable Superhydrophobic Surface with Erasable and Rewritable Pattern». *Journal of the American Chemical Society* 128 (45): 14458-59. https://doi.org/10.1021/ja0655901.

Liu, Ji, Yang Lan, Ziyi Yu, et al. 2017. «Cucurbit[n]uril-Based Microcapsules Self-Assembled within Microfluidic Droplets: A Versatile Approach for Supramolecular Architectures and Materials». *Accounts of Chemical Research* 50 (2): 208-17. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00429.

Liu, Junchao, Chenfang Zhang, Haoxuan He, et al. 2025. «Wettability-Switchable Azobenzene Inverse Opal Film via Interfacial Engineering». *ACS Applied Materials & Interfaces* 17 (35): 50047-55. https://doi.org/10.1021/acsami.5c12747.

Mark, James E., ed. 2007. *Physical Properties of Polymers Handbook*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-0-387-69002-5.

Massy, Jim. 2017. «Thermoplastic and Thermosetting Polymers». En *A Little Book about BIG Chemistry: The Story of Man-Made Polymers*, editado por Jim Massy. Springer International Publishing. https://doi.org/10.1007/978-3-319-54831-9_5.

May, Clayton A., ed. 1988. *Epoxy Resins: Chemistry and Technologie*. 2. ed, rev.Expanded. Dekker.

Melody, David P. 1989. «Advances in Room Temperature Curing Adhesives and Sealants—a Review». *British Polymer Journal* 21 (2): 175-79. https://doi.org/10.1002/pi.4980210213.

Merino, Estíbaliz. 2011. «Synthesis of Azobenzenes: The Coloured Pieces of Molecular Materials». *Chemical Society Reviews* 40 (7): 3835-53. https://doi.org/10.1039/C0CS00183J.

Miccio, Luis A., Diana P. Fasce, Wido H. Schreiner, Pablo E. Montemartini, y Patricia A. Oyanguren. 2010. «Influence of fluorinated acids bonding on surface properties of crosslinked epoxy-based polymers». *European Polymer Journal* 46 (4): 744-53. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.01.001.

Miccio, Luis A., R. Liaño, P. E. Montemartini, y P. A. Oyanguren. 2011. «Partially Fluorinated Polymer Networks: Synthesis and Structural Characterization». *Journal of Applied Polymer Science* 122 (1): 608-16. https://doi.org/10.1002/app.34204.

Miccio, Luis A., Jon Otegui, Marcela E. Penoff, Pablo E. Montemartini, y Gustavo A. Schwartz. 2015. «Fluorinated Networks Dynamics Studied by Means of Broadband Dielectric Spectroscopy». *Journal of Applied Polymer Science* 132 (42). https://doi.org/10.1002/app.42690.

Montarnal, Damien, Mathieu Capelot, François Tournilhac, y Ludwik Leibler. 2011. «Silica-like Malleable Materials from Permanent Organic Networks». *Science* (New York, N.Y.) 334 (6058): 965-68. https://doi.org/10.1126/science.1212648.

Mucci, Verónica L., María E. V. Hormaiztegui, Javier I. Amalvy, y Mirta I. Aranguren. 2024. «Formulation, structure and properties of waterborne polyurethane coatings: a brief review». *Journal of Adhesion Science and Technology* 38 (4): 489-516. https://doi.org/10.1080/01694243.2023.2240587.

Muzzy, John D., y Ancil O. Kays. 1984. «Thermoplastic vs. Thermosetting Structural Composites». *Polymer Composites* 5 (3): 169-72. https://doi.org/10.1002/pc.750050302.

Myers, Raymond R. 1981. «History of Coatings Science and Technology». *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 15 (6): 1133-49. https://doi.org/10.1080/00222338108066457.

Natansohn, A., P. Rochon, J. Gosselin, y S. Xie. 1992. «AZO Polymers for Reversible Optical Storage». *MRS Proceedings* 277: 57. https://doi.org/10.1557/PROC-277-57.

Nielsen, Lawrence E. 1969. «Cross-Linking–Effect on Physical Properties of Polymers». *Journal of Macromolecular Science, Part C* 3 (1): 69-103. https://doi.org/10.1080/15583726908545897.

Niimura, Noriyasu, y Tetsuo Miyakoshi. 2003. «Characterization of Natural Resin Films and Identification of Ancient Coating». *Journal of the Mass Spectrometry Society of Japan* 51 (4): 439-57. https://doi.org/10.5702/massspec.51.439.

Oertel. 1994. *Polyurethane Handbook : Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*. Munich ; New York : Hanser ; Cincinnati :

Hanser/Gardner [distributor]. http://archive.org/details/polyurethanehand0000unse.

Ong, Gerard, Ramesh Kasi, y Ramesh Subramaniam. 2021. «A review on plant extracts as natural additives in coating applications». *Progress in Organic Coatings* 151 (febrero): 106091. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106091.

Osella, S., y S. Knippenberg. 2024. «Photophysics in Biomembranes: Computational Insight into the Interaction between Lipid Bilayers and Chromophores». *Accounts of Chemical Research* 57 (16): 2245-54. https://doi.org/10.1021/acs.accounts.4c00153.

Owen, Greenlee Sylvan. 1948. Synthetic drying compositions. United States Patent US2456408A, filed 14 de septiembre de 1943, y issued 14 de diciembre de 1948. https://patents.google.com/patent/US2456408A/en.

Paik, Marvin Y., Sitaraman Krishnan, Fengxiang You, et al. 2007. «Surface Organization, Light-Driven Surface Changes, and Stability of Semifluorinated Azobenzene Polymers». *Langmuir* 23 (9): 5110-19. https://doi.org/10.1021/la0634138.

Pasparakis, George, y Maria Vamvakaki. 2011. «Multiresponsive Polymers: Nano-Sized Assemblies, Stimuli-Sensitive Gels and Smart Surfaces». *Polymer Chemistry* 2 (6): 1234-48. https://doi.org/10.1039/C0PY00424C.

Penoff, M. E., Pablo E. Montemartini, y Patricia A. Oyanguren. 2012. «Novel Trifluoromethylated Epoxy Based Thermosets: Synthesis and Characterization». *Polymer International* 61 (7): 1073-78. https://doi.org/10.1002/pi.4179.

Penoff, M. E., Patricia Angelica Oyanguren, Wido Schreiner, y Pablo Ezequiel Montemartini. 2013. *Chemical and Morphological Surface Modification of Epoxy Based Thermosets*. julio. https://doi.org/10.4236/msa.2013.47A2001.

Penoff, M. E., G. Papagni, M. J. Yañez, P. E. Montemartini, y P. A. Oyanguren. 2007. «Synthesis and Characterization of an Epoxy Based Thermoset Containing a Fluorinated Thermoplastic». *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 45 (19): 2781-92. https://doi.org/10.1002/polb.21282.

Petrie, Edward. 2006. *Epoxy Adhesive Formulations : , M.: Libros*. McGraw-Hill Chemical Engineering. https://www.amazon.com/Adhesive-Formulations-McGraw-Hill-Chemical-Engineering/dp/0071455442.

Pierre, Castan. 1943. Process of preparing synthetic resins. United States Patent US2324483A, filed 16 de febrero de 1942, y issued 20 de julio de 1943. https://patents.google.com/patent/US2324483A/en.

Pilawka, Ryszard. 2011. *INVESTIGATIONS OF CURING PROCESS FOR EPOXY-ISOCYANATE COMPOSITIONS*. 11 (1): 44-48.

Podgórski, Maciej, Benjamin D. Fairbanks, Bruce E. Kirkpatrick, et al. 2020. «Toward Stimuli-Responsive Dynamic Thermosets through Continuous Development and Improvements in Covalent Adaptable Networks (CANs)». *Advanced Materials* 32 (20): 1906876. https://doi.org/10.1002/adma.201906876.

Prisacariu, Cristina. 2011. *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*. Springer Vienna. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0514-6.

Putra, Nicky Rahmana, Sahlan Sahlan, Wibowo Harso Nugroho, et al. 2025. «Natural Sustainable Coatings for Marine Applications: Advances, Challenges, and Future Perspectives». *Green Processing and Synthesis* 14 (1). https://doi.org/10.1515/gps-2025-0035.

Rabek, Jan. F. 1995. *Polymer Photodegradation*. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1.

Rashid, Zeeshan, Ipek Atay, Seren Soydan, et al. 2018. «Reversible Switching of Wetting Properties and Erasable Patterning of Polymer Surfaces Using Plasma Oxidation and Thermal Treatment». *Applied Surface Science* 441 (mayo): 841-52. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.089.

Rau, H. 1990. «Photoisomerization of Azobenzenes». En *Photochemistry and Photophysics*, I. Rabek, J. F. Ed.

Rennie, A. R. 1999. «Thermoplastics and Thermosets». En *Mechanical Properties and Testing of Polymers: An A–Z Reference*, editado por G. M. Swallowe. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-015-9231-4_53.

Ribagorda, María, y Estíbaliz Merino. 2009. «Fotoisomerización de azobencenos: movimientos moleculares a la carta». *Anales de Química de la RSEQ* 105 (4): 290-290.

Richard D. Chambers. 2009. «Fluorine in Organic Chemistry | Wiley». Wiley.Com. https://www.wiley.com/en-us/Fluorine+in+Organic+Chemistry-p-9781444305371.

Rüdiger, W., y H. Scheer. 1983. «Chromophores in Photomorphogenesis». En *Photomorphogenesis*, editado por W. Shropshire y H. Mohr. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-642-68918-5_7.

Saha, Anuradha, Shvetambri Tyagi, Rajinder K. Gupta, y Yogesh K. Tyagi. 2017. «Natural gums of plant origin as edible coatings for food industry applications». *Critical Reviews in Biotechnology* 37 (8): 959-73. https://doi.org/10.1080/07388551.2017.1286449.

Sano, Masami, Mitsuo Hara, Shusaku Nagano, Yuya Shinohara, Yoshiyuki Amemiya, y Takahiro Seki. 2015. «New Aspects for the Hierarchical Cooperative Motions in Photoalignment Process of Liquid Crystalline Block Copolymer Films». *Macromolecules* 48 (7): 2217-23. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00299.

Sato, Morimasa, Takatoshi Kinoshita, Akira Takizawa, y Yoshiharu Tsujita. 1988. «Photoinduced conformational transition of polypeptide membrane composed of poly(L-glutamic acid) containing pararosaniline groups in the side chains». *Macromolecules* 21 (12): 3419-24. https://doi.org/10.1021/ma00190a012.

Sauer. 2011. «Basic Principles of Fluorescence Spectroscopy». En *Handbook of Fluorescence Spectroscopy and Imaging*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9783527633500.ch1.

Saunders, James Henry, y Kurt Charles Frisch. 1964. *Polyurethanes: Chemistry and Technology*. Interscience Publishers.

Schattling, Philipp, Florian D. Jochum, y Patrick Theato. 2013. «Multi-Stimuli Responsive Polymers – the All-in-One Talents». *Polymer Chemistry* 5 (1): 25-36. https://doi.org/10.1039/C3PY00880K.

Seki, Takahiro. 2009. «Light-Responsive 2-D Motions and Manipulations in Azobenzene-Containing Liquid Crystalline Polymer Materials». En *Smart Light-Responsive Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9780470439098.ch8.

Shaw, J. D. N. 1972. «Epoxy resins — materials for the engineer». *Pigment & Resin Technology* 1 (12): 10-11. https://doi.org/10.1108/eb040874.

Shirude, Sagar R., S. Y. Shambharkar, Harmesh B. Bhosale, Vikrant U. Patil, y Akash G. Patil. 2017. «A Survey on Epoxy Resins». https://www.semanticscholar.org/paper/A-Survey-on-Epoxy-Resins-Shirude-Shambharkar/25e74d57cc811979ff6a7bc3104afacf41aaba25.

Shkuro, A. E., Ural State Forest Engineering University, A. A. Protazanov, et al. 2024. «PRODUCTION, PROPERTIES AND APPLICATION OF POLYURETHANES MODIFIED WITH VEGETABLE ADDITIVES (REVIEW)». *Herald of Technological University* 27 (5): 105-11. https://doi.org/10.55421/1998-7072_2024_27_5_105.

Snyder, Donald M. 1989. «An overview of oriental lacquer: Art and chemistry of the original high-tech coating». *Journal of Chemical Education* 66 (12): 977. https://doi.org/10.1021/ed066p977.

Sprenger, Stephan. 2013. «Epoxy Resin Composites with Surface-Modified Silicon Dioxide Nanoparticles: A Review». *Journal of Applied Polymer Science* 130 (3): 1421-28. https://doi.org/10.1002/app.39208.

Sun, Taolei, Guojie Wang, Lin Feng, et al. 2004. «Reversible Switching between Superhydrophilicity and Superhydrophobicity». *Angewandte Chemie* (International ed. in English) 43 (3): 357-60. https://doi.org/10.1002/anie.200352565.

Supriya, H., Sandeep Tripathi, Neetika Singh, Mukesh Jain, y Suryasarathi Bose. 2025. «Epoxy Vitrimers: From Essence to Utility». *International Polymer Processing* 40 (1): 1-33. https://doi.org/10.1515/ipp-2024-0085.

Tambe, S. M., R. G. Tasaganva, J. J. Jogul, D. C. Castiglione, y M. Y. Kariduraganavar. 2009. «Development of Polyurethanes with Azo-Type Chromophores for Second-Order Nonlinear Optical Applications». *Journal of Applied Polymer Science* 114 (4): 2291-300. https://doi.org/10.1002/app.30657.

Tan, Yunze, y Boyuan Zheng. 2025. «Azo Dyes: From Historical Synthesis to Photoisomerization Applications and Spectral Property Studies». *Applied and Computational Engineering* 209 (diciembre): 202-11. https://doi.org/10.54254/2755-2721/2026.KA30134.

Tejero-Martin, D., M. Rezvani Rad, A. McDonald, y T. Hussain. 2019. «Beyond Traditional Coatings: A Review on Thermal-Sprayed Functional and Smart Coatings». *Journal of Thermal Spray Technology* 28 (4): 598-644. https://doi.org/10.1007/s11666-019-00857-1.

Toohey, Kathleen S., Nancy R. Sottos, Jennifer A. Lewis, Jeffrey S. Moore, y Scott R. White. 2007. «Self-Healing Materials with Microvascular Networks». *Nature Materials* 6 (8): 581-85. https://doi.org/10.1038/nmat1934.

Tsuda, Yusuke, y Daichi Sakata. 2017. «Reversible Control of Surface Wettability of Polyimides Having Azobenzene Group on Their Side-chain by UV-Vis Light Irradiation». *Journal of Photopolymer Science and Technology* 30 (4): 445-50. https://doi.org/10.2494/photopolymer.30.445.

Ube, Toru, y Tomiki Ikeda. 2014. «Photomobile Polymer Materials with Crosslinked Liquid-Crystalline Structures: Molecular Design, Fabrication, and Functions». *Angewandte Chemie International Edition* 53 (39): 10290-99. https://doi.org/10.1002/anie.201400513.

Vargas-Ramella, Márcio, Noemí Echegaray, Paulo Cezar Bastianello Campagnol, y José Manuel Lorenzo. 2025. «Natural Polymer-Based Coatings for Animal-Derived Products: A Review of Applications, Functionality, Characterization, and Challenges». *Foods* 14 (13): 2255. https://doi.org/10.3390/foods14132255.

Verma, Chandrabhan, Kyong Yop Rhee, y Akram Alfantazi. 2025. «Functionalized epoxy resins for enhanced interface properties and corrosion resistance: Tailoring of surface and interface properties and performance». *Applied Surface Science Advances* 25 (enero): 100685. https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2024.100685.

Vikhareva, I. N., y V. E. Antipin. 2024. «Modern Strategies for the Creation of Polymer Coatings. Part III». *Nanotechnologies in Construction A Scientific Internet-Journal* 16 (3): 218-26. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-3-218-226.

Wang, Rui, Tao Xiang, Wei-Feng Zhao, y Chang-Sheng Zhao. 2016. «A facile approach toward multi-functional polyurethane/polyethersulfone composite membranes for versatile applications». *Materials Science and Engineering: C* 59 (febrero): 556-64. https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.10.058.

Wang, Xiaogong, Srinivasan Balasubramanian, Jayant Kumar, Sukant K. Tripathy, y Lian Li. 1998. «Azo Chromophore-Functionalized Polyelectrolytes. 1. Synthesis, Characterization, and Photoprocessing». *Chemistry of Materials* 10 (6): 1546-53. https://doi.org/10.1021/cm970740f.

Wang, Xiaogong, Jeng-I. Chen, Sutiyao Marturunkakul, Lian Li, Jayant Kumar, y Sukant K. Tripathy. 1997. «Epoxy-Based Nonlinear Optical Polymers Functionalized with Tricyanovinyl Chromophores». *Chemistry of Materials* 9 (1): 45-50. https://doi.org/10.1021/cm950560a.

Wei Zhang, y Yinghua Jin. 2018. *Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications*. Hoboken, New Jersey. https://www.wiley.com/en-ae/Dynamic+Covalent+Chemistry%3A+Principles%2C+Reactions%2C+and+Applications-p-9781119075639.

White, S. R., N. R. Sottos, P. H. Geubelle, et al. 2001. «Autonomic Healing of Polymer Composites». *Nature* 409 (6822): 794-97. https://doi.org/10.1038/35057232.

Williams Roberto J. 2013. «Materiales autorreparables basados en polímeros entrecruzados». *TOMO 63* 2: 23-35.

Winne, Johan M., Ludwik Leibler, y Filip E. Du Prez. 2019. «Dynamic Covalent Chemistry in Polymer Networks: A Mechanistic Perspective». *Polymer Chemistry* 10 (45): 6091-108. https://doi.org/10.1039/C9PY01260E.

Wojtecki, Rudy J., Michael A. Meador, y Stuart J. Rowan. 2011. «Using the Dynamic Bond to Access Macroscopically Responsive Structurally Dynamic Polymers». *Nature Materials* 10 (1): 14-27. https://doi.org/10.1038/nmat2891.

Wurm, Frederik R., Cyrille Boyer, y Brent S. Sumerlin. 2021. «Progress on Stimuli-Responsive Polymers». *Macromolecular Rapid Communications* 42 (18): 2100512. https://doi.org/10.1002/marc.202100512.

Xavier, Joseph Raj, y S. P. Vinodhini. 2023. «Improved anticorrosion, flame retardant and mechanical behaviors of multifunctional polyurethane nanocomposite coatings for industrial applications». *Polymer Degradation and Stability* 213 (julio): 110370. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110370.

Yadav, Bharti, Jan Domurath, Kwangjin Kim, Seungwoo Lee, y Marina Saphiannikova. 2019. «Orientation Approach to Directional Photodeformations in Glassy Side-Chain Azopolymers». *The Journal of Physical Chemistry. B* 123 (15): 3337-47. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.9b00614.

Yang, Yang, Yanshuang Xu, Yan Ji, y Yen Wei. 2021. «Functional Epoxy Vitrimers and Composites». *Progress in Materials Science* 120: 100710. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100710.

Yebra, Diego Meseguer, Søren Kiil, y Kim Dam-Johansen. 2004. «Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings». *Progress in Organic Coatings* 50 (2): 75-104. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001.

Yoon, Subin, Jong Ho Choi, Bong Sung, Joona Bang, y Tae Ann Kim. 2022. «Mechanochromic and thermally reprocessable thermosets for autonomic damage reporting and self-healing coatings». *NPG Asia Materials* 14 (julio). https://doi.org/10.1038/s41427-022-00406-3.

Young, Antony R. 1997. «Chromophores in Human Skin». *Physics in Medicine & Biology* 42 (5): 789. https://doi.org/10.1088/0031-9155/42/5/004.

Yousif, Emad, y Raghad Haddad. 2013. «Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review». *SpringerPlus* 2 (1): 398. https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398.

Zarras, P., Paul Goodman, y John Stenger-Smith. 2016. «Functional Polymeric Coatings: Synthesis, Properties, and Applications». En *Materials Science and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*. https://doi.org/10.4018/978-1-5225-1798-6.ch026.

Zheng, Jie, Zhuang Mao Png, Shi Hoe Ng, et al. 2021. «Vitrimers: Current research trends and their emerging applications». *Materials Today* 51: 586-625. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.07.003.

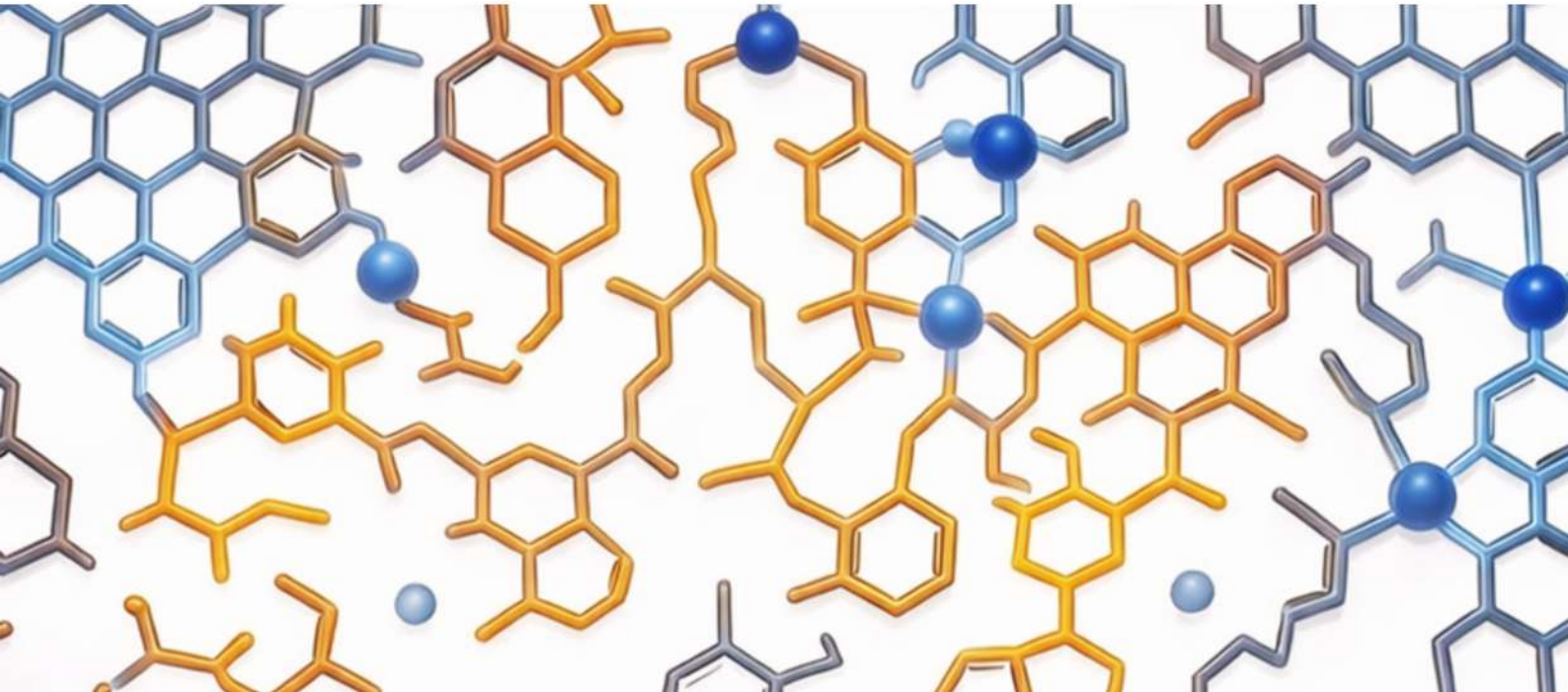
Zhou, Wei, Yu-Chung Chang, Tuan Liu, et al. 2023. «Biobased Aliphatic Polyurethane Vitrimer with Superior Mechanical Performance and Fluorescence-Based Defect

Diagnostic Function». *ACS Applied Polymer Materials* 5 (4): 3129-37. https://doi.org/10.1021/acsapm.3c00272.

Zou, Weike, Jiante Dong, Yingwu Luo, Qian Zhao, y Tao Xie. 2017. «Dynamic Covalent Polymer Networks: From Old Chemistry to Modern Day Innovations». *Advanced Materials* 29 (14): 1606100. https://doi.org/10.1002/adma.201606100.

2

TÉCNICAS UTILIZADAS



2.1 Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC)

Se utilizó la técnica de cromatografía de exclusión por tamaños (SEC) para analizar el perfil de elución de los productos sintetizados, permitiendo identificar la presencia de distintas especies moleculares. Para ello se empleó un cromatógrafo Knauer equipado con una cámara de inyección de muestra, una bomba HPLC (K-501, Knauer), dos columnas rellenas con partículas de copolímero de estireno-divinilbenceno de 5 lm (PhenomenexPhenogel 50, Waters Styragel HR1, tamaños de poro nominales de 50 Å, 100 Å) y un detector de índice de refracción (detector RI K-2301 Knauer). La fase móvil fue tetrahidrofurano (THF) con una tasa de elución de 0.35 mL min^{-1}. Todos los barridos se realizaron a temperatura ambiente.

2.2 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier

Las caracterizaciones se realizaron en un espectrómetro Nicolet 6700 (Thermo Scientific). Para los análisis estructurales de productos, reactivos y precursores, se operó en el rango del infrarrojo medio (MIR, 4000–400 cm^{-1}) utilizando los modos de transmisión (pastillas de KBr o ventanas de NaCl) y reflectancia total atenuada (ATR) con cristal de diamante.

Para el estudio de la cinética de curado, se empleó la región del infrarrojo cercano (NIR, 10000–4000 cm^{-1}). En estos ensayos, la muestra se dispuso entre dos portaobjetos de vidrio y se colocó en un horno portátil preparado un controlador de temperatura, permitiendo el registro de espectros in situ durante la reacción.

2.3 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE (UV-VIS)

Para obtener los espectros de absorción UV-visible (UV-vis) de los cromóforos y los oligómeros AZO-poliuretano en solución de THF o N,N-dimetilformamida (DMF) se utilizó un espectrofotómetro Agilent 8453 UV-visible operado por transmisión.

En cuanto a los espectros de los recubrimientos se hizo uso de un espectrofotómetro UV-visible-NIR con módulo de esfera integradora para polvos y films delgados Shimadzu UV 3600 Plus que permite detectar la respuesta del haz cuando refleja la luz sobre el recubrimiento.

2.4 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE FOTOELECTRONES DE RAYOS X

Se realizaron análisis por XPS en INIFTA. Los espectros se tomaron utilizando una fuente de rayos X: XR50, SPECS, utilizando el ánodo de aluminio, Al K(alfa) (1486.6 eV) a 13 KV y 300W. El analizador de energía hemiesférico, PHOIBOS 100 MCD SPECS, se calibró previamente, usando lámina de oro y de cobre limpiadas con un cañón de iones (Ar+) utilizando las señales $Au4f_{7/2}$: 84.00 eV y $Cu_2p_{3/2}$ 932.66 eV. Las muestras fueron medidas a un rango de presión entre 2.2 y 3 10^{-8} mbar.

La cuantificación expresada en porcentaje de átomos (At%) se realizó mediante software CasaXPS v2.2.99 teniendo en cuenta las sensibilidades relativas y suponiendo que los elementos se encuentran distribuidos homogéneamente en el volumen analizado (área de muestreo 2 x 5 mm).

En todas las muestras se realizó una exploración de la región de energía de ligadura comprendida entre 0-1300 eV aproximadamente. Se identificaron los principales picos fotoelectrónicos y Auger así como las regiones solicitadas para estas muestras.

Para evaluar la presencia de especies fluoradas a distintas profundidades, se decapó la muestra por bombardeo con iones Ar+. Se utilizó un cañón de iones Ar+ (SPECS IQE 12/38, marca Messer Grieshelm Gmbh) operando en condiciones de ultra alto vacío (2 10^{-7} mbar de Ar, pureza 5.0). Se preservó una zona de control mediante un blindaje de acero inoxidable. Tras una etapa de optimización a 4000 V, para estimar la tasa de remoción de material, se establecieron condiciones moderadas de 2000 V durante 20 minutos, con un ángulo de incidencia de 35° respecto a la normal para minimizar la implantación de argón en la red polimérica. Esta última condición no afecta a la energía de los iones que impactan sobre la interfase, pero confiere una mejor condición para evitar la implantación de los iones usados en el bombardeo. Entre ciclos de bombardeo, se registraron espectros XPS para monitorear la evolución de la interfase expuesta sin llegar al sustrato.

2.5 APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS

2.5.1 AEROGRAFÍA (*SPRAY-COATING*)

Para la obtención de algunos de los recubrimientos se empleó la técnica de deposición por *spray-coating*. Se utilizó un aerógrafo para rociar una solución en THF sobre diversos sustratos (vidrio, ventanas de KBr y láminas de aluminio de 1 mm de espesor). Durante el proceso, los sustratos se dispusieron verticalmente sobre una placa calefactora para favorecer la evaporación in situ del solvente, tal como se ilustra en la Fig. 2.1. La distancia de aplicación se fijó en 15 cm respecto al sustrato, manteniendo una presión constante de 0.2 MPa. Finalmente, las muestras recubiertas se transfirieron a una estufa para completar la reacción de entrecruzamiento.

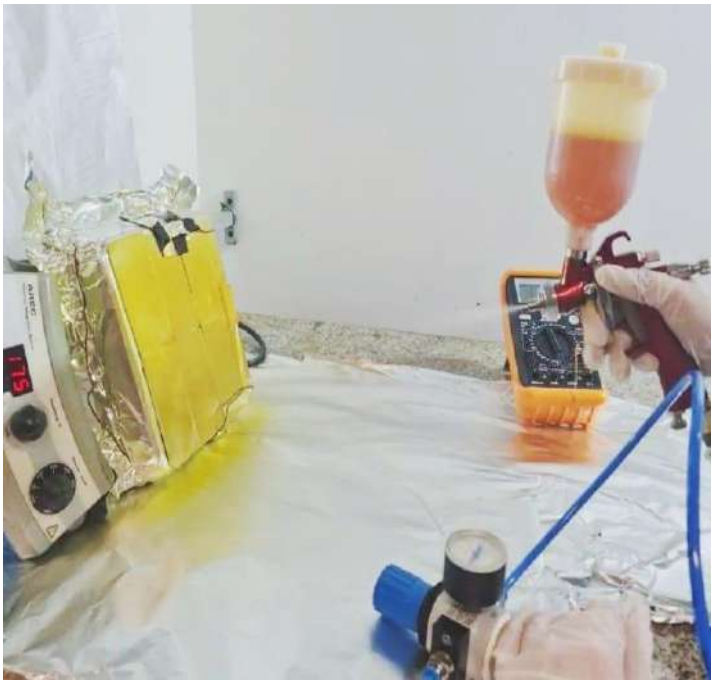


Fig. 2.1 Fotografía digital del método de aerografía utilizado.

2.5.2 *SPIN-COATING*

Se obtuvieron películas sobre portaobjetos de vidrio, ventanas de KBr y acero inoxidable (AISI 316 L) mediante la técnica de *spin-coating*, utilizando un procesador single-wafer spin Modelo WS-400E-6NPP-lite, de Laurell. El programa del ciclo giratorio fue el siguiente: 1000 rpm durante 30 s, 4000 rpm durante 10 s y 8000 rpm durante 20 s.

2.6 TÉCNICA DE IRRADIACIÓN UV

Para inducir la isomerización hacia la forma *cis* de los azopolímeros, se utilizó una fuente de radiación UV basada en tecnología LED con una longitud de onda de 365 nm y una corriente de operación de 700 mA. Debido a la naturaleza experimental del equipo y al reemplazo de los diodos emisores, se realizó una única caracterización radiométrica inicial tras cada recambio, estableciendo así los parámetros de referencia para todas las

mediciones subsiguientes con dicha lámpara. El objetivo de estas calibraciones fue determinar la irradiancia óptima, estableciendo un compromiso técnico entre la distancia fuente-muestra y la estabilidad térmica de la superficie, evitando así procesos de isomerización térmica por sobrecalentamiento o efecto térmico en las muestras.

Las mediciones se llevaron a cabo utilizando un espectrómetro iluminancímetro ILT350 (rango de 380-780 nm; 0.1–500 W m^{-2}), permitiendo estandarizar las condiciones experimentales para cada configuración de LED utilizada. En la Tabla 2-1 se detallan las especificaciones técnicas y las irradiancias medidas para cada fuente. A modo de referencia, para el primer sistema empleado a una distancia de 2 cm, se determinó una irradiancia de 14.2 mW cm^{-2}.

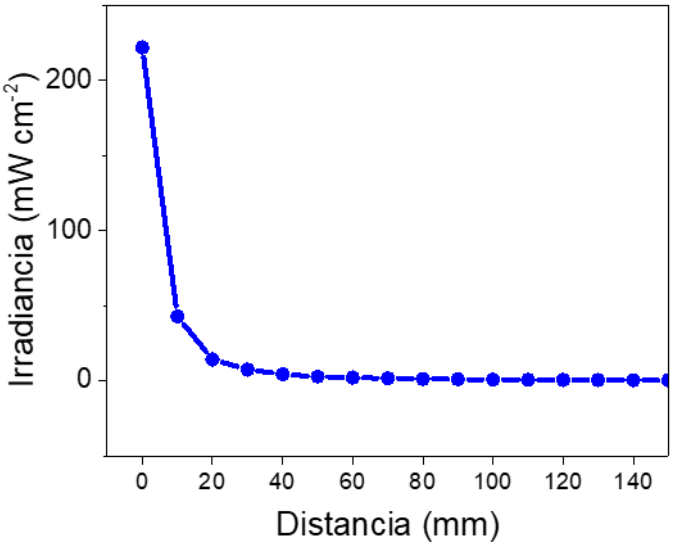


Tabla 2.1 Lámparas LED utilizadas.

LED	Irradiancia (mW cm^{-2})
365 nm	14.2 0.7 1.7 2.8
490 nm	6.9

Fig. 2.2 Curva de calibración de lámpara LED a 365 nm y 700 mA.

La reversión del isómero *cis* a la forma *trans* se promovió mediante diferentes estrategias: exposición a luz LED azul, utilizando una lámpara fabricada con un LED de 490 nm; luz blanca, ambiental o con lámpara de escritorio; manteniendo la muestra en oscuridad o a temperatura elevada. Estas condiciones permitieron recuperar el equilibrio hacia el isómero *trans* de forma controlada.

2.7 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo utilizando un analizador Perkin Elmer Pyris 1 en atmósfera de N_2. La temperatura de transición vítrea (Tg) de los polímeros se determinó a partir de los termogramas como el inicio del cambio en el calor específico registrado en barridos de calentamiento a 10 °C min^{-1}. También se empleó esta técnica para la determinación de la temperatura de fusión (Tf) del azobenceno, definida como el mínimo del pico endotérmico, y la temperatura de cristalización (Tc), como el máximo del pico exotérmico, bajo las mismas condiciones de ensayo.

2.8 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Para los ensayos termogravimétricos se utilizó un analizador termogravimétrico SHIMADZU TGA-50, con una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1}, en el rango de 20-700 °C y bajo una atmósfera de nitrógeno con un caudal de 30 mL min^{-1}, empleando alúmina como material de referencia. Las curvas TGA se expresaron como porcentaje de masa remanente respecto de la masa inicial. También se obtuvieron las derivadas de las pérdidas de masa (DTG) normalizadas respecto de la masa inicial.

2.9 Goniometría

Los ángulos de contacto se midieron en un goniómetro Ramé-Hart (modelo 500) equipado con el software DROPimage Advanced (Fig. 2.3). Se empleó agua ultrapura (Milli-Q) como líquido de prueba.

Como procedimiento inicial, se realizaron mediciones de ángulo de contacto estático mediante el método de la gota sésil (*sessile drop*), depositando un volumen fijo de líquido sobre la superficie. Esta técnica se utilizó como forma de monitoreo rápido de las muestras tras distintos ensayos.

Para una caracterización donde se requirió un análisis más exhaustivo, se empleó un dispensador automático para mediciones de ángulo de contacto dinámico (DCA) mediante el método de adición/sustracción de volumen. En este procedimiento, el ángulo de avance se determina aumentando el volumen de la gota hasta que el frente de mojabilidad se expande, mientras que el de retroceso se obtiene al succionar líquido hasta que la base de la gota se contrae. Esta técnica asegura que el ángulo medido represente el estado de equilibrio justo antes del movimiento de la línea de contacto, minimizando efectos gravitacionales. Para garantizar la representatividad estadística, los experimentos se realizaron en diferentes áreas de la muestra, capturando la variabilidad asociada a la rugosidad y heterogeneidad superficial. Se priorizó el uso de los ángulos de avance (ACA), es decir los medidos al aumentar el volumen de la gota, dado que representan mejor el estado de equilibrio de la superficie.

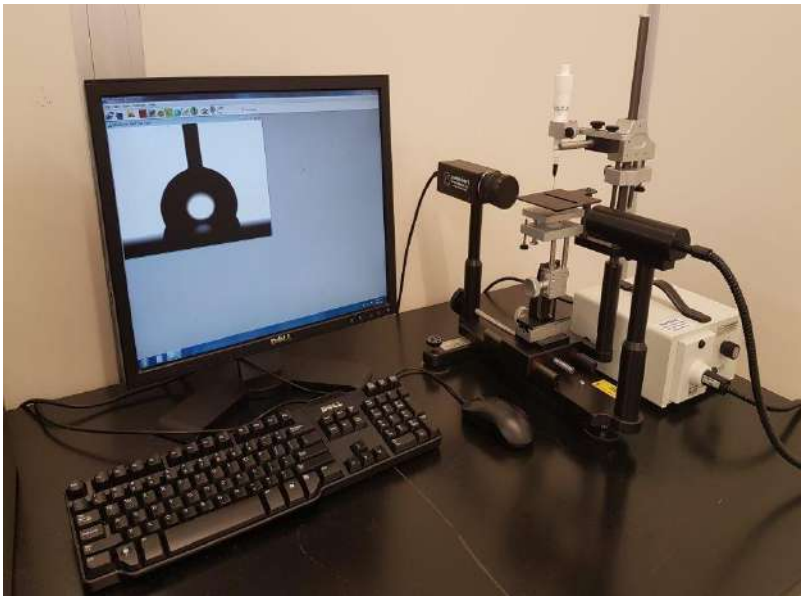


Fig. 2.3 Goniómetro Ramé Hart con dispensador automático.

La respuesta dinámica de las superficies se evaluó mediante el monitoreo de los cambios en la mojabilidad inducidos por radiación lumínica. El procedimiento experimental se estructuró en tres estados diferenciados, tal como se esquematiza en la Fig. 2.4:

- Estado inicial (Red en reposo): Se determinó el ángulo de contacto de avance sobre la superficie en estado termodinámicamente estable (isómero *trans* predominante).
- Estado activado (Red expuesta): La muestra se sometió a radiación con luz LED UV para inducir la fotoisomerización de los cromóforos. La duración de la exposición se ajustó para alcanzar el estado estacionario de la conversión *trans-cis*, el cual varía según la composición química y la rigidez de la matriz polimérica. Inmediatamente después de la activación, se registró el nuevo ángulo de contacto.
- Estado recuperado (Red recuperada): Tras un periodo de reposo en oscuridad, luz ambiental o irradiación con una longitud de onda complementaria, se verificó la reversibilidad del proceso y la recuperación de la mojabilidad original mediante una nueva serie de mediciones.

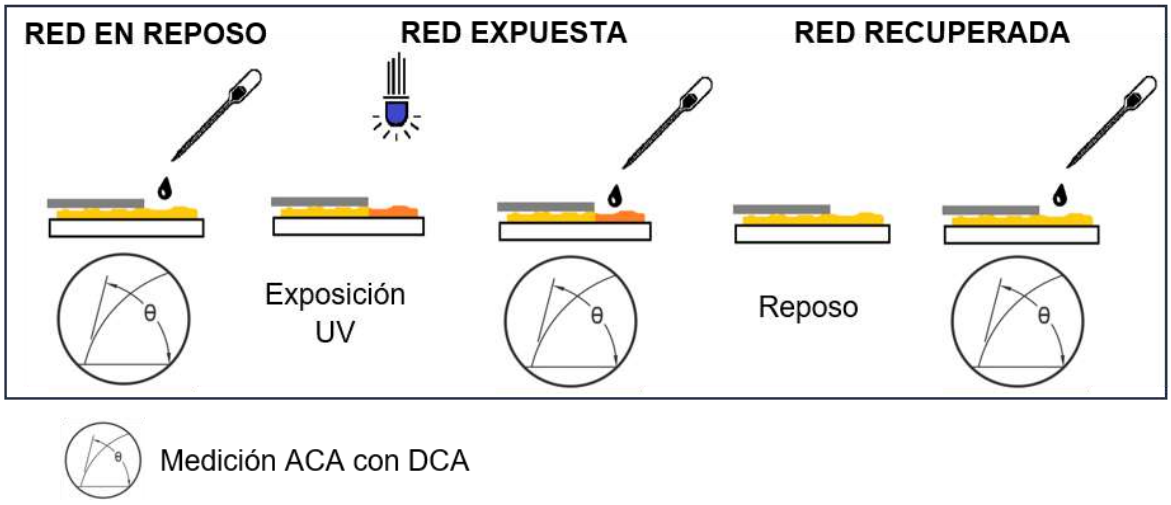


Fig. 2.4 Esquema del procedimiento utilizado para la medida del ángulo de contacto con irradiación alternada.

2.10 PERFILOMETRÍA DE CONTACTO

El espesor y la rugosidad de las películas se midieron utilizando perfilometría de contacto. Se utilizó un Perfilómetro KLA Tencor Alpha Step D-100, a una velocidad de barrido de 0.15 mm s^{-1}. Para determinar el espesor de la película, se midió la altura del escalón desde el sustrato descubierto hasta el área recubierta. El parámetro de rugosidad aritmética promedio (RA) de la superficie se calculó a partir de las lecturas del dispositivo y utilizando el software Gwyddion.

También se utilizó este equipo para medir la profundidad de los micro-grietas o *scratchs* realizados con el objetivo de evaluar la autorreparación de los materiales. Para esto, se realizaron *scratchs* utilizando la punta de una aguja de coser haciendo presión sobre la muestra de forma de quitar masa de la misma. Luego se realizaron medidas de profundidad antes y después de someter la muestra al estímulo correspondiente, en algunos casos luz UV-vis, en otros casos calor, buscando medir siempre en el mismo lugar para minimizar errores. Para esto, se realizaron marcas con fibrón indeleble a modo de referencia cerca de las rayas. Se puede observar en la Fig. 2.5 un esquema ilustrativo del procedimiento realizado.

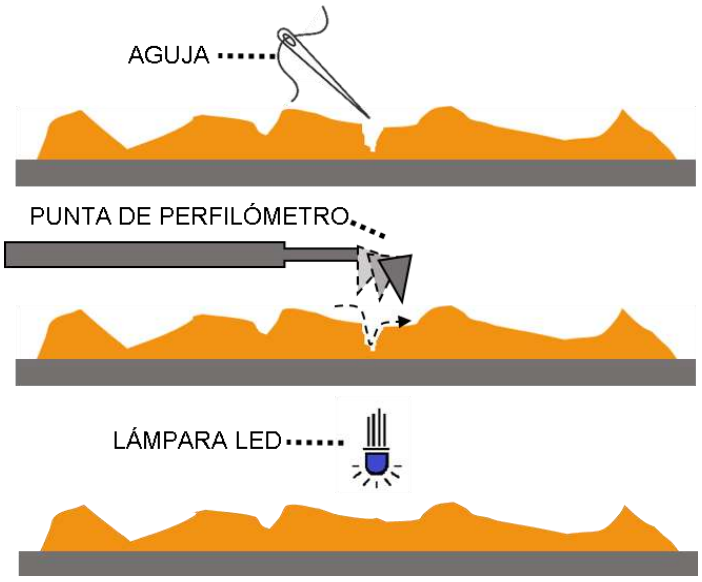


Fig. 2.5 Procedimiento utilizado para analizar la autorreparación de los materiales por perfilometría.

2.11 MICROSCOPÍA

2.11.1 MICROSCOPÍA ÓPTICA DE TRANSMISIÓN (MOT)

Para observar la autorreparación por medio de luz UV-vis de la superficie de los recubrimientos sobre sustratos de vidrio, se utilizó un microscopio Leica DMLB provisto con una cámara Leica DC 100.

2.11.2 MICROSCOPÍA ÓPTICA DE REFLEXIÓN

Para el análisis de la superficie de los recubrimientos sobre sustratos opacos a la luz y realizar el seguimiento de la autorreparación, se empleó un microscopio óptico de reflexión Leica DMI 3000M, equipado con el software de adquisición Leica Application Suite (LAS) EZ. El procesamiento de las imágenes obtenidas se realizó mediante el software de tratamiento de imágenes ImageJ.

2.11.3 MICROSCOPÍA DIGITAL

Para capturas de baja magnificación y monitoreo general de la superficie, se utilizó un microscopio digital Andonstar A1 con una resolución de 2 MP. Este equipo permitió realizar un seguimiento del proceso de reparación, facilitando el registro fotográfico de las muestras de manera ágil entre los diferentes ciclos de ensayo.

2.11.4 MICROSCOPÍA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) se utilizó para la caracterización morfológica de los recubrimientos sometidos a nanoindentación. Se empleó un microscopio SPM Agilent Technologies equipado con un "scanner" capaz de realizar barridos de hasta 10 x 10 μm^2. Los ensayos se llevaron a cabo en modo de contacto intermitente (*tapping*), obteniéndose simultáneamente imágenes topográficas y de diferencia de fases. Todas las imágenes se tomaron a temperatura ambiente con una velocidad de barrido de 1 línea seg^{-1}.

2.12 NANOINDENTACIÓN

Se tomaron medidas de módulo y dureza de la muestra antes y después de la radiación UV con un triboindentador Hysitron. La prueba de indentación involucró un ciclo completo de carga-retención-descarga. Para cada una de las condiciones, las mediciones de indentación se repitieron 27 veces sobre una matriz de 3 x 3 indentaciones con una interdistancia de 40 µm para cada medición, aplicando una carga máxima de 4000 µN, un tiempo de pausa de 2 seg y velocidades de carga y descarga de 48 mN min^{-1} con un indentador Bercovich (pirámide de base triangular). Los ensayos se realizan según lo dispuesto en la norma ISO 14577-1 test method.

2.13 ANÁLISIS DINÁMICO-MECÁNICO (DMA) Y ENSAYOS DE RELAJACIÓN DE TENSIONES

Los ensayos dinámico-mecánicos (DMA) se llevaron a cabo en un analizador TA DMA Q800, utilizando una geometría de flexión en tres puntos con un espaciado de 20 mm. Las probetas empleadas presentaron dimensiones promedio de 2 mm de espesor y 8

mm de ancho, y los ensayos se realizaron bajo atmósfera de N_2. Se efectuó a una velocidad de calentamiento de 5 °C·min^{-1}, en un rango térmico de 20 °C a 130 °C, aplicando una deformación del 0.1 % a una frecuencia de 1 Hz.

Los ensayos de relajación de tensiones se realizaron aplicando una deformación constante del 1 %. Dicho valor se determinó dentro del rango de viscoelasticidad lineal mediante un barrido de deformación previo a 140 °C. Las mediciones se efectuaron a temperaturas constantes de 160 °C, 180 °C y 200 °C y se prolongaron hasta 16 h.

2.14 ENSAYOS DE DEGRADACIÓN

2.14.1 CÁMARA DE DEGRADACIÓN UV (C1)

Para evaluar la estabilidad de las muestras frente a la radiación, se utilizó una cámara de radiación UV construida ad-hoc, equipada con tres lámparas fluorescentes de 15 W cada una longitud de 45 cm, que operan en el rango de 320 a 400 nm (Fig. 2.6).

Las muestras se dispusieron a una distancia de 10 cm respecto a las fuentes de luz. Para asegurar que la degradación fuera producto exclusivamente de la fotólisis y no de efectos térmicos colaterales, se monitoreó la temperatura interna, verificándose que no hubo variaciones significativas respecto a la temperatura de laboratorio.

Asimismo, los ensayos se llevaron a cabo bajo condiciones ambientales en un área de acceso restringido, garantizando un entorno estable y libre de perturbaciones mecánicas o significativas fluctuaciones térmicas externas. La evolución de la degradación de la matriz se analizó mediante espectroscopía FTIR con una periodicidad semanal durante aproximadamente 4 meses.

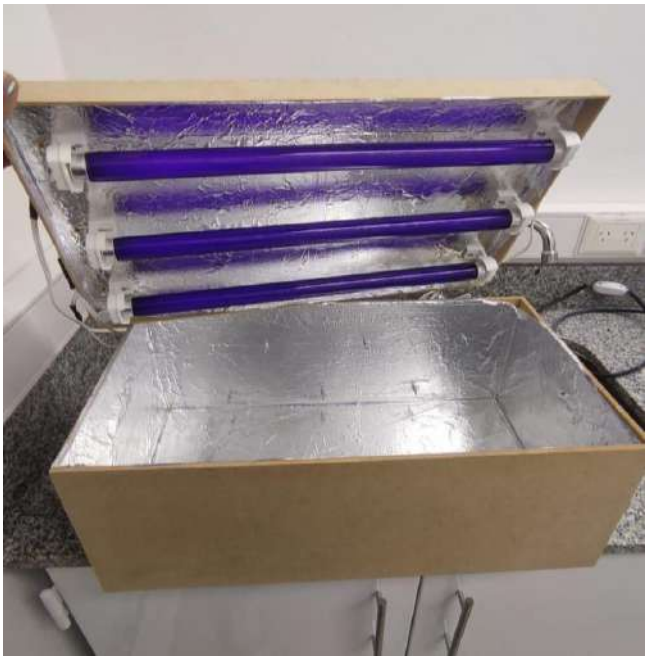


Fig. 2.6 Cámara de irradiación UV (C1).

2.14.2 CÁMARA DE INTEMPERISMO ACELERADO (C2)

Para simular el efecto de la exposición de las películas a las condiciones climáticas externas, se realizaron pruebas de envejecimiento acelerado en una cámara QUV de Q-lab. Las pruebas se llevaron a cabo según la norma ASTM D 4587-01, donde las películas se sometieron a ciclos de 8 h de irradiación UV (340 nm) y 4 h de humedad (100 %), con tiempos de exposición de hasta 168 y 1000 h. A su vez, se registraron temperaturas relacionadas al proceso de irradiación y de humedad de 80 y 70 °C, respectivamente.

2.15 COLORIMETRÍA

La cuantificación del color en los recubrimientos se realizó mediante un espectrofotómetro de esfera Lovibond SP60, operando bajo el modelo de espacio de

color CIEL*a*b*. Este sistema permite una caracterización tridimensional precisa mediante los siguientes parámetros:

- Luminosidad (L*): representa la claridad de la muestra, variando desde el negro (0) hasta el blanco (100).
- Coordenada a*: define la posición en el eje opuesto rojo-verde, donde valores positivos (+a*) indican tonalidades rojizas y valores negativos (-a*) indican tonos verdosos.
- Coordenada b*: define la posición en el eje amarillo-azul, donde valores positivos (+b*) corresponden a amarillos y valores negativos (b*) a azules.

El uso de un equipo con geometría de esfera asegura que las mediciones integren de manera uniforme la luz reflejada, minimizando las variaciones causadas por la textura superficial de los recubrimientos.

3

SÍNTESIS DE PRECURSORES POLIMERICOS AZO-POLIURETANO



3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar química y ópticamente el cromóforo 4-(fenilazo)fenol (AZO).
- Sintetizar precursores poliuretánicos modificados con AZO.
- Encontrar una estrategia de síntesis que permita la incorporación covalente del cromóforo en matrices poliméricas.
- Modificar la síntesis de los precursores con AZO para unir covalentemente especies fluoradas al oligómero.
- Analizar la influencia de la incorporación del cromóforo en la matriz poliuretánica sobre su comportamiento fotoactivo.

3.2 INTRODUCCIÓN

3.2.1 SÍNTESIS DE POLIURETANOS

La síntesis de poliuretanos se basa fundamentalmente en la reacción de poliadición entre grupos isocianato (–NCO) y grupos hidroxilo (–OH), que conduce a la formación de enlaces uretano. Este principio químico ha sido documentado extensamente como la base de uno de los polímeros más versátiles (J. H. Saunders y Frisch 1964; Oertel 1994). Cuando reaccionan diisocianatos con dioles o polioles, esta reacción se repite a lo largo de la cadena y da lugar a estructuras lineales o entrecruzadas, dependiendo de la funcionalidad de los reactivos, la estequiometría y las condiciones de reacción empleadas (Fig. 3.1) (Rad y M.Ardjm 2008; Szycher 2012; Akindoyo et al. 2016).

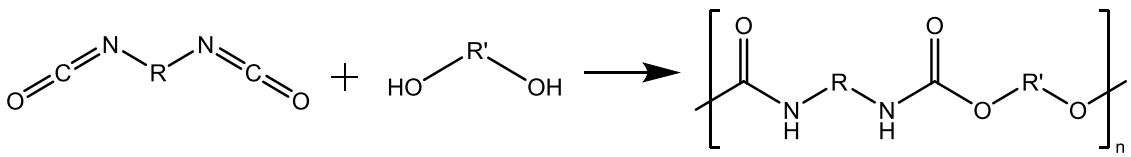


Fig. 3.1 Reacción de formación de poliuretanos entre un diisocianato y un poliol.

Las propiedades intrínsecas de los poliuretanos, tales como su elevada capacidad de absorción de energía, baja densidad y amplia versatilidad, han favorecido su incorporación en una gran variedad de aplicaciones tecnológicas. La combinación de alta elasticidad, estabilidad química y resistencia mecánica ha consolidado el interés de estos materiales en el desarrollo de recubrimientos poliméricos de alto desempeño, entendidos como aquellos capaces de mantener su integridad bajo condiciones ambientales exigentes (Prisacariu 2011; Ezzati et al. 2021).

3.2.2 TIPOS DE ISOCIANATOS Y CATALIZADORES

Los diisocianatos utilizados se dividen en dos grupos: aromáticos y alifáticos o cicloalifáticos. Los isocianatos aromáticos, como el diisocianato de tolueno (TDI) o el diisocianato de difenilmetano (MDI), presentan una elevada reactividad asociada a la activación electrónica del anillo aromático, mientras que los cicloalifáticos, como el diisocianato de isoforona (IPDI), exhiben una menor reactividad, pero una mayor estabilidad frente al amarilleamiento y a la degradación por radiación UV (Ulrich 1997; S.-G. Luo et al. 1997) (Fig. 3.2). En este trabajo se seleccionó el IPDI, un diisocianato cicloalifático asimétrico, debido a la posibilidad de modular la cinética de reacción a través de la diferente reactividad de sus grupos isocianato, aspecto clave en el desarrollo de poliuretanos (Oertel 1994; Ulrich 1997).

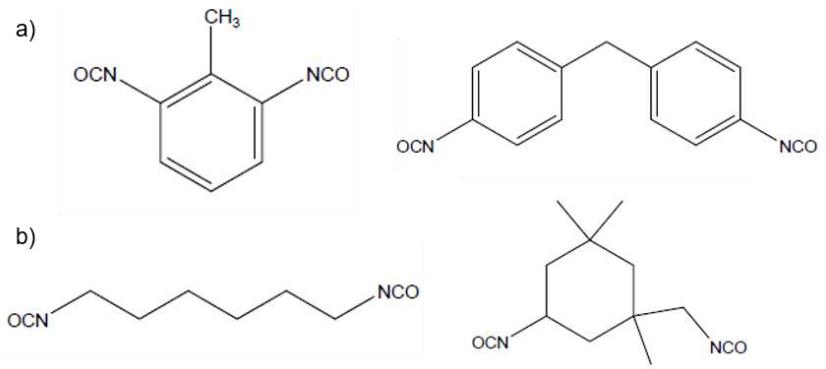


Fig. 3.2 Ejemplos de tipos de diisocianatos: a) aromáticos, b) alifáticos o cicloalifáticos.

Debido a que la reacción isocianato-alcohol puede resultar relativamente lenta en sistemas basados en isocianatos alifáticos, la síntesis de poliuretanos suele llevarse a cabo en presencia de catalizadores, los cuales cumplen un rol central en el control cinético y estructural del material. En términos generales, los catalizadores empleados pueden dividirse en aminas terciarias y catalizadores organometálicos, los cuales difieren tanto en su mecanismo de acción como en su selectividad. Las aminas terciarias actúan principalmente como catalizadores básicos, facilitando la activación de especies con hidrógenos activos y promoviendo simultáneamente la formación de uretanos y ureas, especialmente en presencia de humedad, motivo por el cual se utilizan ampliamente en sistemas de espumado (El Khezraji et al. 2021).

Por otro lado, los catalizadores organometálicos, entre los que se incluyen compuestos de estaño, zinc y bismuto, presentan una mayor selectividad hacia la reacción entre grupos isocianato e hidroxilo. En particular, el dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) es uno de los catalizadores más utilizados debido a su elevada eficiencia catalítica y a su capacidad para promover de manera preferencial la formación de enlaces uretano minimizando reacciones secundarias mediante la coordinación del metal en el grupo isocianato, facilitando el ataque nucleofílico del alcohol (Ulrich 1997; S.-G. Luo et al. 1997) (Saunders & Frisch, 1962). En este trabajo se empleó DBTDL con el objetivo de lograr un control preciso de la cinética de reacción y minimizar la ocurrencia de reacciones secundarias no deseadas.

3.2.3 CONTROL DE REACCIONES SECUNDARIAS

La elevada reactividad del grupo isocianato también da lugar a otras reacciones tales como la reacción con amina o la reacción con agua, que conduce a la formación de ureas (Fig. 3.3 a y b), la reacción de ureas con isocianato para la formación de biuret (Fig. 3.3 c) o con uretanos para generar alofanato (Fig. 3.3 d).

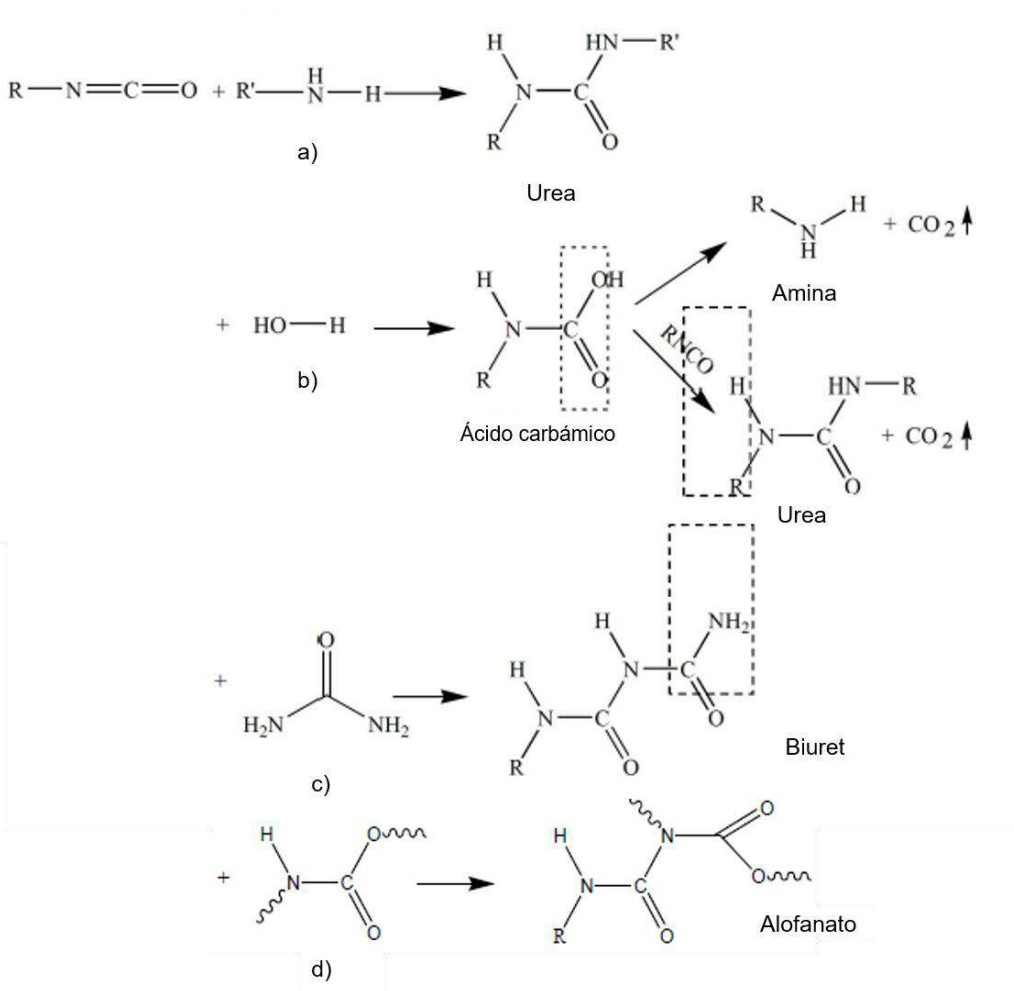


Fig. 3.3 Otras reacciones que involucran isocianatos para formar: a) y b) urea, c) biuret y d) alofanato.

Por otro lado, también pueden suceder reacciones secundarias de auto-adición del isocianato, como la dimerización de isocianatos para formar uretanodiona (Fig. 3.4 a), la formación de carbamida con liberación de dióxido de carbono (Fig. 3.4 b) o la formación de trímeros para generar isocianurato (Fig. 3.4 c). Siendo los dímeros de isocianato particularmente críticos impidiendo la posterior extensión de cadenas o la reacción con otros grupos funcionales, como los sistemas epoxídicos (Kadurina et al. 1992; Galante y Williams 1995). La incidencia relativa de estas reacciones depende de la naturaleza del isocianato, del tipo y concentración del catalizador, de la temperatura y del control de la humedad del sistema (Oertel 1994).

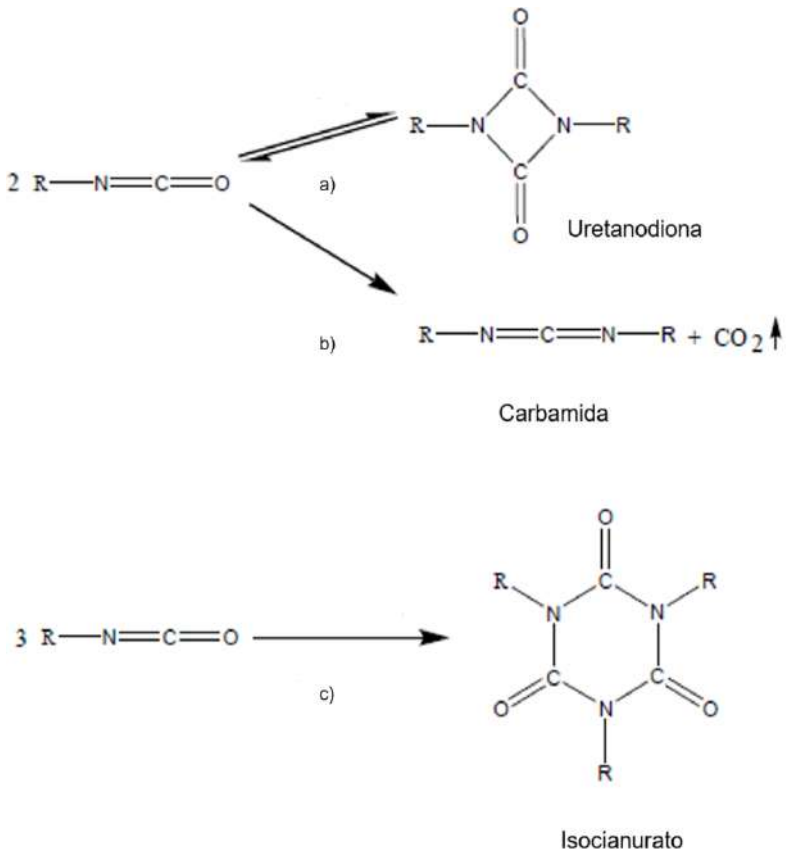


Fig. 3.4 Reacciones secundarias de auto-adición de isocianatos. Formación de: a) uretanodiona, b) carbamida y c) isocianurato.

Taguchi et al. demostraron que la alta presión acelera la trimerización del isocianato de fenilo, mientras que Davis et al. observaron que las tasas de trimerización se mantienen relativamente constantes entre 40 y 100 °C. La estructura del isocianato también influye significativamente, ya que sustituyentes alquilo voluminosos pueden inhibir la trimerización (A. Davis 1963; Taguchi et al. 1990). Asimismo, los catalizadores desempeñan un rol clave en estas reacciones (Y. Guo et al. 2023).

En este contexto, la selección del IPDI, caracterizado por su impedimento estérico, junto con el uso de DBTDL y un control estricto de la humedad, se adoptaron con el objetivo de minimizar la formación de estos subproductos. Si bien el objetivo es reducir la incidencia de todas las reacciones secundarias, la minimización de uretanodionas es prioritaria para asegurar que el consumo de isocianato ocurra mayoritariamente a través

de la ruta NCO–OH, garantizando la disponibilidad de grupos reactivos para las etapas posteriores de síntesis.

3.2.4 REACTIVIDAD SELECTIVA DEL IPDI Y MEDIO DE REACCIÓN

La arquitectura de los poliuretanos basados en IPDI está influenciada por la asimetría de sus grupos funcionales. En ausencia de catalizador, el grupo NCO secundario (cicloalifático) es entre 1.6 y 5 veces más reactivo que el primario (alifático) (Hatada et al. 1990; Lorenz et al. 1984; Prabhakar et al. 2005).

La elección del catalizador puede revertir esta tendencia. Mientras que los ácidos de Lewis potencian significativamente la reactividad del grupo secundario, el uso de bases de Lewis tiende a favorecer la reacción del grupo primario (Surivet et al. 1991; Bialas et al. 1990). En este contexto, el uso del DBTDL resulta altamente ventajoso, ya que además de su elevada eficiencia para promover el ataque nucleofílico, actúa como un catalizador selectivo que preserva y potencia la diferencia de reactividad intrínseca entre los grupos NCO del IPDI (Gerard et al. 1988).

La selectividad de los grupos NCO permite una síntesis por etapas, donde un grupo reacciona preferencialmente para formar el prepolímero. No obstante, esta diferencia se atenúa al incrementar la temperatura por encima de los 60 °C, tendiendo a igualarse cerca de los 110 °C (Manu et al. 2008). Por tal motivo, se fijó la temperatura de síntesis en 50 °C. Este valor responde a un compromiso entre dos factores: es suficientemente elevado para superar la energía de activación, pero moderado para preservar la selectividad del IPDI (Lorenz et al. 1984). Asimismo, operar a 50 °C resulta esencial al utilizar tetrahidrofurano (THF) como solvente. La elección del THF como medio de reacción responde a su versatilidad para mantener en solución tanto los segmentos rígidos de uretano como los segmentos blandos que se incorporan durante la

modificación, asegurando una mezcla homogénea incluso ante variaciones en la polaridad del sistema.

Trabajar a 50 °C permite mantenerse por debajo del punto de ebullición del THF (66 °C), evitando fluctuaciones estequiométricas por evaporación. Si bien solventes como la dimetilformamida (DMF) poseen puntos de ebullición superiores, su difícil remoción posterior comprometería la calidad de los recubrimientos finales. Por otro lado, solventes menos polares como el tolueno podrían inducir una separación de fases prematura durante la síntesis. De este modo, el control térmico a 50 °C en THF permite tanto la seguridad operativa frente al bajo punto de inflamación del solvente (-14 °C) como el control preciso de la arquitectura molecular del poliuretano (Yilgör et al. 2015; Prabhakar et al. 2005).

3.2.5 POLIURETANOS FUNCIONALES Y PRINCIPALES APLICACIONES

Desde el punto de vista aplicado, los poliuretanos presentan un amplio uso industrial en forma de espumas, elastómeros, adhesivos y recubrimientos. En particular, los recubrimientos poliuretánicos se destacan por su excelente adherencia a diversos sustratos, su resistencia química y mecánica, y la versatilidad para ajustar propiedades como dureza y flexibilidad mediante el diseño de la formulación (Ezzati et al., 2017 Das et al., 2020; Ates et al., 2022). Estas características han consolidado su empleo en sectores estratégicos como la construcción, la industria automotriz y el desarrollo de recubrimientos de alto desempeño (Britton et al., 1989 Desai et al., 2019).

La adaptabilidad química de estos materiales permite, además, el desarrollo de sistemas multifuncionales mediante la incorporación de segmentos específicos. En este contexto, los poliuretanos fluorados representan una clase de materiales de especial interés en el campo de los recubrimientos. La incorporación de cadenas fluoradas aprovecha la alta energía de enlace C–F y el pequeño radio de Van der Waals del flúor para lograr un

denso empaquetamiento superficial (Schmidt et al. 1994). Este fenómeno otorga a los recubrimientos propiedades de "baja energía superficial", resultando en superficies con elevada hidrofobicidad, oleofobicidad, baja constante dieléctrica y una resistencia superior a la degradación oxidativa y térmica (D. Li et al. 2024; Rudlong y Goddard 2023). Gracias a su capacidad para reducir la fricción y evitar la adhesión de contaminantes, son ampliamente utilizados en recubrimientos anti-incrustrantes (*anti-fouling*), superficies de fácil limpieza (autolimpiantes) y protecciones anticorrosivas en ambientes extremos (Ge et al. 2011; Jean-Denis Brassard et al. 2012).

Por otro lado, la integración de cromóforos de azobenceno permite obtener poliuretanos fotoactivos capaces de experimentar la fotoisomerización reversible *trans-cis*. Esta transición geométrica induce cambios macroscópicos en las propiedades ópticas y mecánicas del material bajo irradiación lumínica (El Halabieh et al. 2004; Yager y Barrett 2009). La incorporación covalente de estos cromóforos, ya sea como parte de la cadena principal o como grupos laterales, resulta fundamental para evitar la segregación de fases y asegurar que el cambio conformacional se transmita eficazmente a la red polimérica, dando lugar a materiales con potencial aplicación como interruptor óptico, almacenamiento de información, sensores y actuadores (C.-S. Wu 2003; Y. Zhang et al. 2010).

En este trabajo, el diseño de los precursores poliméricos busca complementar estas propiedades de superficie con la respuesta óptica de los cromóforos de azobenceno. Sin embargo, la eficiencia de estos sistemas fotoactivos no depende únicamente de la presencia del cromóforo, sino de su capacidad para isomerizar dentro de la red. Como la cinética de isomerización está condicionada por el volumen libre y la dinámica segmental del entorno (Sung et al. 1984), la arquitectura macromolecular del poliuretano se vuelve un factor determinante. La incorporación covalente del 4-(fenilazo)fenol (AZO) a la cadena de IPDI se propone, justamente, para asegurar que el cambio conformacional *trans-cis* se transmita eficazmente a la matriz, evitando la segregación

y permitiendo que la respuesta fotoinducida sea modulada por la estructura del segmento (blando o rígido) al que está vinculado (Bahrenburg et al. 2014; Paiva et al. 2020).

Bajo este enfoque, el presente capítulo describe la síntesis y caracterización de precursores poliuretánicos basados en IPDI, modificados con cadenas fluoradas y grupos azobenceno. El objetivo es obtener materiales que combinen las propiedades ópticas del azobenceno con la baja energía superficial del flúor, los cuales sirven como base para el desarrollo de los recubrimientos epoxi-poliuretano que se detallan en el capítulo 4.

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL CROMÓFORO 4-(fenilazo)fenol (AZO)

En este apartado se detalla la caracterización del reactivo AZO, orientada a validar sus propiedades estructurales, térmicas y ópticas mediante diversas técnicas experimentales. Este análisis establece una referencia empírica de una molécula ampliamente documentada, que resulta necesaria para interpretar su comportamiento e interacción dentro de matrices poliméricas.

El azobenceno es un cromóforo conocido por su capacidad de isomerización reversible inducida por luz, proceso que involucra cambios en su geometría molecular. Como se explicó en la Introducción de la tesis, dicha isomerización implica la transición desde una conformación *trans* extendida y altamente conjugada hacia una forma *cis* doblada y menos conjugada, con modificaciones asociadas en la distribución electrónica y el momento dipolar de la molécula. Estas variaciones estructurales se reflejan en cambios en el espectro de absorción óptica y constituyen la base de la respuesta fotoinducida del azobenceno, tanto en estado puro como en sistemas poliméricos (Hendrikx et al. 2017).

La molécula utilizada en este trabajo, 4-(fenilazo)fenol (AZO), es un derivado del azobenceno que consta de un *grupo azo* (–N=N–) que enlaza dos anillos aromáticos: un grupo fenilo y un anillo fenílico sustituido en posición *para* con un hidroxilo (fenol). A su vez, posee dos isómeros, los cuales se pueden observar en la Fig. 3.5.

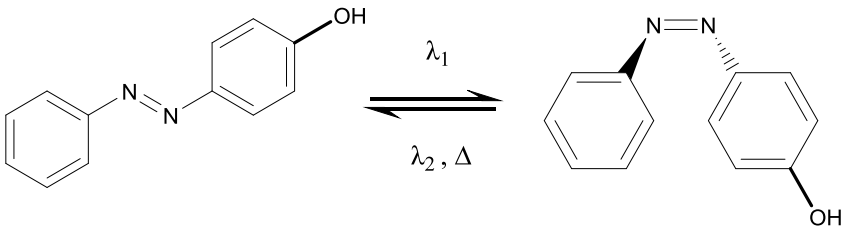


Fig. 3.5 Esquema de la isomerización de la molécula AZO.

Esta molécula, posee dos bandas de absorción UV-vis, una en 350 y otra en 450 nm, tal y como se observa en la Fig. 3.6. La isomerización para obtener el isómero *cis* puede ser inducida por luz UV cercana a los 350 nm. Mientras que para recuperar el isómero *trans* se puede utilizar distintos estímulos, tales como calor: luz azul (específicamente a 450 nm), luz ambiental o blanca (de amplio espectro en la región visible) u oscuridad, siendo el calor la forma más rápida pero menos localizada, la luz azul la más eficiente y la oscuridad, la forma más lenta debido a que no hay estímulo para que ocurra isomerización.

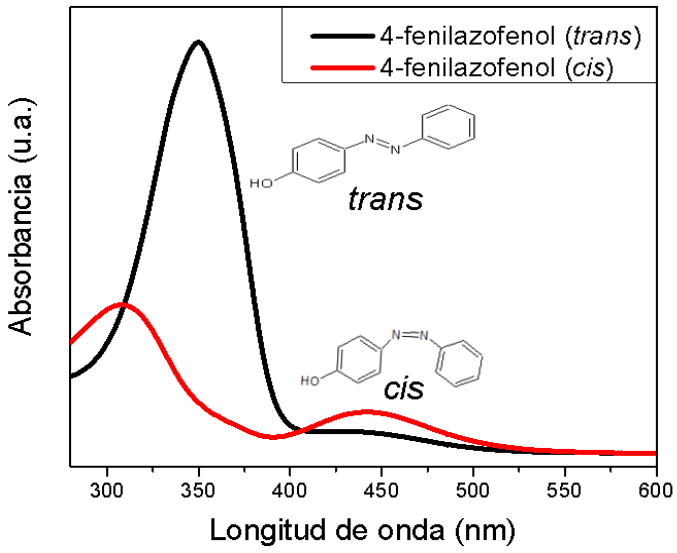


Fig. 3.6 Espectro de absorción de los isómeros de AZO.

Para caracterizar la isomerización del AZO, se evaluó mediante espectroscopía UV–vis la evolución del espectro de absorción al someter el reactivo a irradiación con un LED de 365 nm, con una irradiancia de 14.2 mW cm^{-2}. El reactivo se disolvió en THF y se colocó en una cubeta de cuarzo. Bajo estas condiciones experimentales, luego de 5 min de irradiación no se observaron cambios significativos en la intensidad de las bandas de absorción asociadas a los isómeros *trans* y *cis* (Fig. 3.7 a). Posteriormente, la muestra fue irradiada con luz blanca con el objetivo de favorecer la recuperación del estado inicial. A partir de los 10 min de irradiación, el espectro no evidenció modificaciones adicionales en la intensidad de las bandas (Fig. 3.7 b).

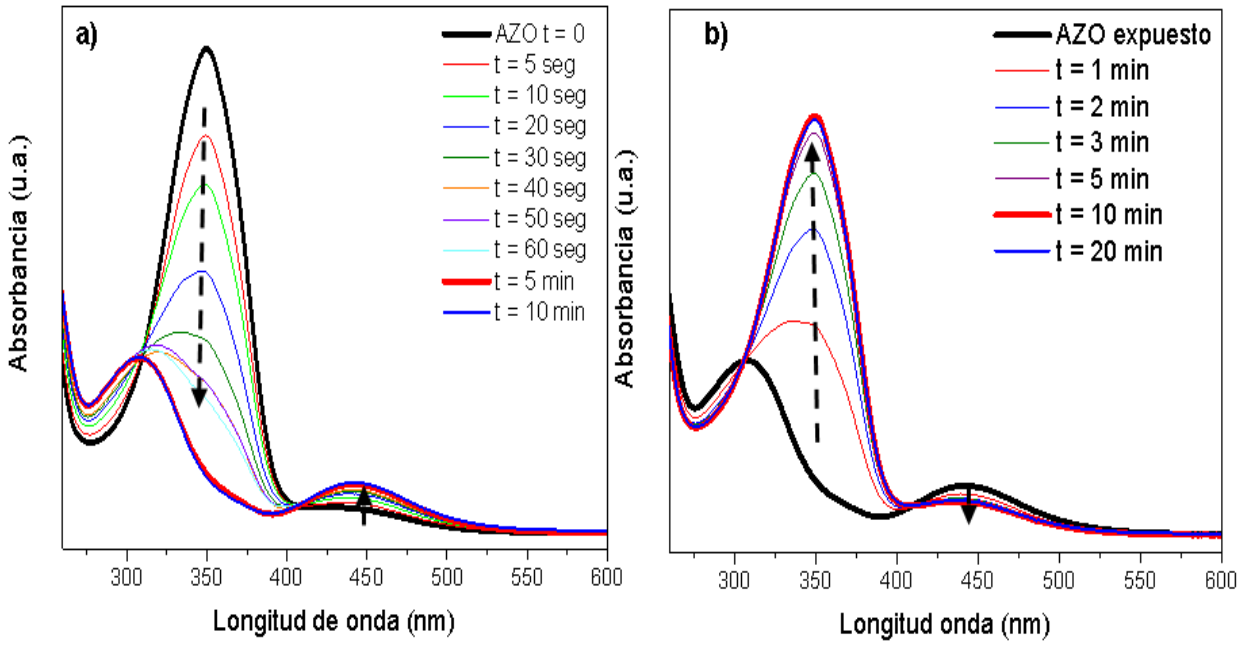


Fig. 3.7 Espectros UV-vis de AZO expuesto a: a) radiación de 365 nm y 14.2 mW cm^{-2} de irradiancia, y b) luz blanca.

Con el fin de verificar la presencia de los grupos funcionales característicos del AZO, se registró el espectro de FTIR en la región del infrarrojo medio (MIR), en modo transmisión. El análisis se realizó a partir de una solución del reactivo en THF, depositando una gota sobre una celda de KBr y dejando evaporar el solvente previo a la medición. El espectro obtenido se presenta en la Fig. 3.8, donde se indican las principales bandas de absorción asociadas a la estructura química del AZO. Asimismo,

se incluye una Tabla que resume las posiciones de las bandas observadas y su asignación a los distintos grupos funcionales, los cuales se encuentran señalados sobre la representación esquemática de la molécula (Socrates, George 2001; Bandara y Burdette 2012; Rau 1990; Yager y Barrett 2009; A. Natansohn et al. 1992).

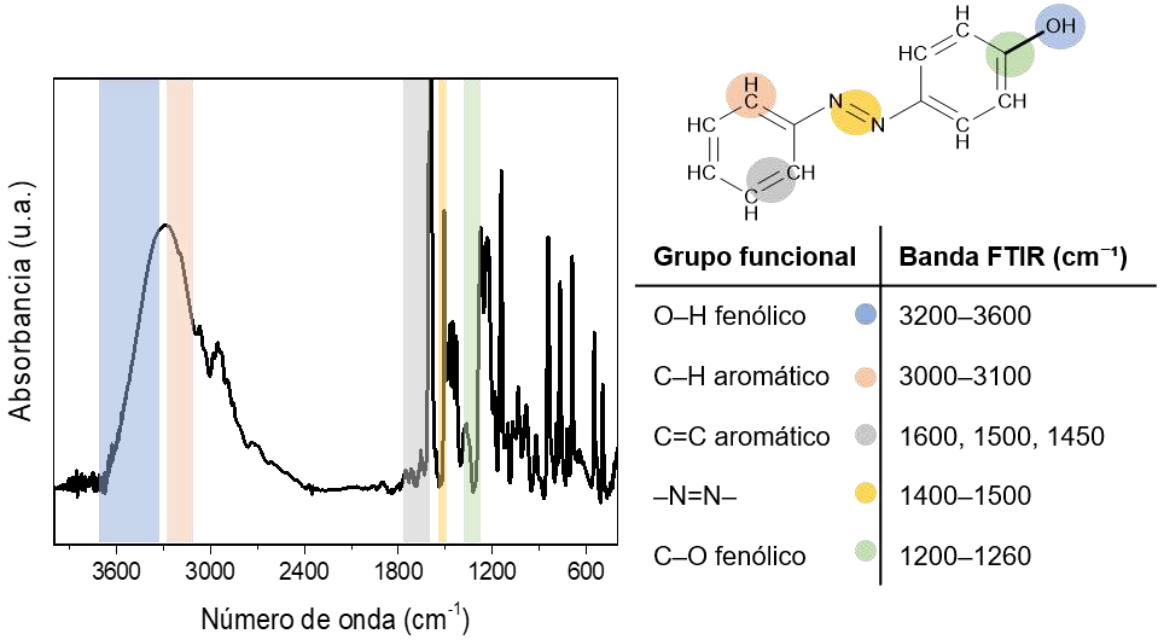


Fig. 3.8 Espectro FTIR del AZO con indicación de las bandas características y asignación de los grupos funcionales sobre la estructura molecular. Los valores se detallan en la Tabla.

Como parte de la caracterización térmica del AZO, se llevó a cabo un análisis mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El ensayo se realizó aplicando un ciclo de calentamiento a 10 °C min^{-1} desde 40 hasta 170 °C, seguido de un enfriamiento a la misma velocidad. A partir de este análisis se determinó una temperatura de fusión de 150 °C de la mezcla *cis-trans* del AZO puro y una temperatura de cristalización de 45 °C (Fig. 3.9).

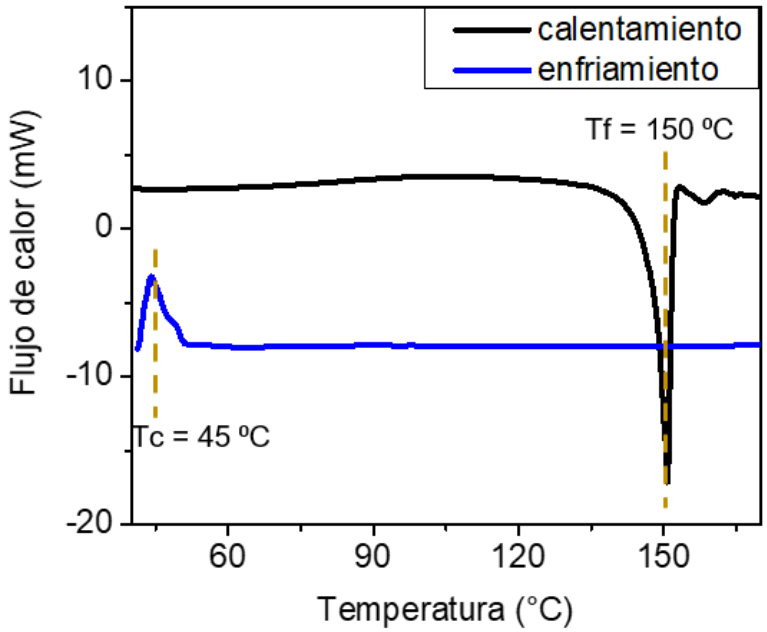


Fig. 3.9 Termograma de DSC del AZO obtenido durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento a 10 °C min^{-1}.

Complementariamente, se realizó un análisis termogravimétrico (TGA) con el objetivo de evaluar la estabilidad térmica del AZO. El ensayo se llevó a cabo bajo atmósfera de nitrógeno, registrando la variación de masa en función de la temperatura en el intervalo comprendido entre 20 y 600 °C. El termograma obtenido se presenta en la Fig. 3.10. En el mismo se observa que el AZO mantiene su masa prácticamente constante hasta aproximadamente 200 °C, temperatura a partir de la cual se inicia la pérdida de masa asociada a la degradación térmica del compuesto. Además, el análisis de la curva de la derivada del termograma (DTG) muestra un máximo en la velocidad de pérdida de masa a 245 °C, correspondiente a la temperatura de máxima degradación térmica del AZO.

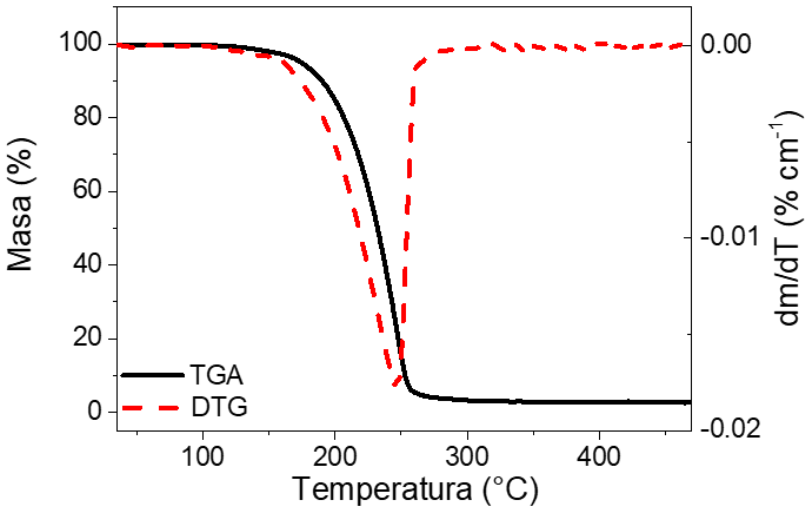


Fig. 3.10 Termograma TGA del AZO y su curva derivada (DTG).

Una vez establecidas las propiedades base, se procedió a evaluar el comportamiento térmico derivado de la isomerización *trans–cis*. Debido al cambio geométrico y al aumento del momento dipolar, los isómeros de los compuestos suelen presentar propiedades térmicas distintas. En particular, el isómero *trans*, de geometría más lineal y simétrica, favorece un empaquetamiento molecular más eficiente y, por lo tanto, exhibe en general una temperatura de fusión más elevada. Por el contrario, el isómero *cis* posee una conformación angular y menos simétrica, lo que dificulta el ordenamiento cristalino, reduce las interacciones intermoleculares y conduce a una disminución de la temperatura de fusión. Como consecuencia, numerosos derivados de azobenceno pueden experimentar transiciones reversibles de sólido a líquido a temperatura ambiente al aumentar la concentración del isómero *cis*, fenómeno ampliamente reportado en la literatura (Xu et al. 2019).

Con el objetivo de evaluar térmicamente este comportamiento, se preparó una solución de AZO en THF, la cual se expuso a radiación UV (365 nm, 14.2 mW cm^{-2}) durante aproximadamente 1 h para favorecer la conversión al isómero *cis*. Posteriormente, se depositó una gota de la solución sobre un portaobjetos de vidrio, permitiendo la

evaporación del solvente bajo irradiación continua, y se preparó la muestra para su análisis por DSC. Este procedimiento se realizó en oscuridad con el fin de maximizar el contenido de isómero *cis* y preservar esta configuración durante la preparación de la cápsula, minimizando la relajación térmica o fotoinducida hacia el estado *trans*.

En la Fig. 3.11 se observa que, al calentar el AZO previamente isomerizado, la curva de DSC correspondiente (curva roja) presenta un aumento del flujo de calor manifestado como un "hombro exotérmico" (H) previo a la fusión (señalado en la figura) acompañado de un leve aumento de 3 °C de la Tf respecto del material en reposo (curva negra). En el caso del hombro observado, este puede atribuirse a la isomerización térmica *cis*→*trans* que ocurre durante el calentamiento, proceso exotérmico que libera la energía almacenada en el estado *cis* metaestable. Este resultado es consistente con lo reportado en la bibliografía, donde se demuestra que los sistemas basados en azobencenos pueden almacenar energía mediante fotoisomerización y liberarla posteriormente como calor al inducir la conversión inversa (Yajing Yang et al. 2022; Zhitomirsky 2015). En este caso, el calor liberado, de 500 J g^{-1}, se estimó a partir de la integración del área correspondiente al hombro exotérmico en el termograma, se atribuye principalmente a la relajación del isómero *cis* hacia su contraparte *trans* más estable, y pone de manifiesto el potencial de los compuestos AZO como materiales de almacenamiento y liberación controlada de energía térmica.

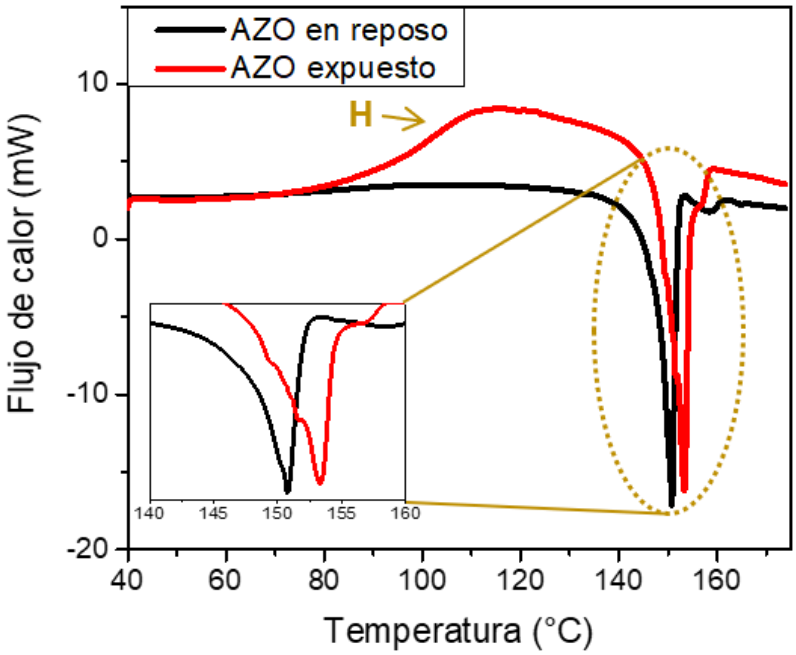


Fig. 3.11 Termograma de DSC del AZO en reposo (negro) y previamente expuesto (rojo). H indica el hombro exotérmico previo a la fusión.

3.4 SÍNTESIS DE PRECURSORES AZO-POLIURETANO

En esta sección se describe la síntesis de los precursores poliuretánicos modificados con azobenceno y cadenas fluoradas, diseñada con el objetivo de obtener moléculas que incorporen el cromóforo AZO en su estructura y que, a su vez, presenten grupos funcionales capaces de participar en reacciones de entrecruzamiento.

Con el fin de evaluar la estrategia más conveniente para la obtención del producto deseado, se analizaron dos enfoques de síntesis, considerando además dos relaciones estequiométricas diferentes. Esta elección se fundamenta en la complejidad de la reacción AZO-NCO, que puede dar lugar a reacciones secundarias que afectan la eficiencia de la síntesis, tal como se discutió previamente en la Sección 3.2.3. El diseño experimental apuntó, por lo tanto, a favorecer la formación de enlaces uretano sin

comprometer la disponibilidad de grupos isocianato (NCO) libre, lo que garantiza su reactividad posterior frente a sistemas epoxi.

Dentro de los productos de la reacción AZO-NCO, la posible formación de trímeros de isocianato (isocianuratos) no se considera indeseable en el sistema, ya que estas estructuras pueden coexistir con grupos isocianato libres o reaccionar con epoxi, contribuyendo además a la multifuncionalidad de la red. En contraste, los dímeros de isocianato (uretanodionas) presentan baja reactividad y no hay registros de que sean utilizados como intermediarios para la formación de polímeros entrecruzados (Kadurina et al. 1992; Galante y Williams 1995; Sáiz et al. 2012).

Para el análisis de las especies obtenidas, se emplearon técnicas de SEC y FTIR. Dado que la cromatografía permite identificar y comparar las distintas especies formadas durante la reacción, mientras que el FTIR aporta información sobre los grupos funcionales presentes, los resultados se presentan inicialmente a partir del análisis por SEC, seguido por la discusión de los espectros FTIR.

3.4.1 MATERIALES

Para preparar el precursor poliuretánico (PU), se utilizó el AZO (Aldrich, 98 %), diisocianato de isoforona (IPDI, Aldrich, 98 %) y dilaurato de dibutilestaño (DBTDL, Aldrich) como catalizador.

Se preparó otro precursor modificado con cadenas fluoradas (PUF) añadiendo el diol Fluorolink D10-H (OH-F, Solvay Solexis, M_n=1000–1500 g mol^{-1}). La estructura química de los reactivos utilizados se muestra en la Fig. 3.12.

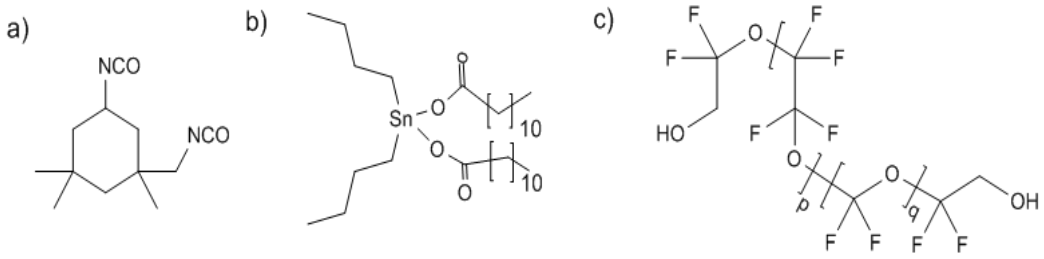


Fig. 3.12 Estructura química de a) diisocianato de isoforona (IPDI), b) dilaurato de dibutilestaño (DBTDL) y c) diol Fluorolink D10-H (OH-F).

3.4.2 PROTOCOLOS DE SÍNTESIS

El precursor polimérico PU se preparó por reacción del cromóforo con IPDI, utilizando 1.6 g de DBTDL/100 g de grupos NCO. La reacción, que se puede observar en la Fig. 3.13, se llevó a cabo en solución de THF. Previamente a su uso, el solvente fue destilado y almacenado sobre tamices moleculares de 3 Å con el fin de controlar el contenido de humedad del medio de reacción, condición crítica para favorecer la reacción isocianato-alcohol y minimizar reacciones secundarias de los grupos NCO. A su vez, se sintetizaron en dos relaciones estequiométricas r= eq NCO/eq OH = 1 y 2.

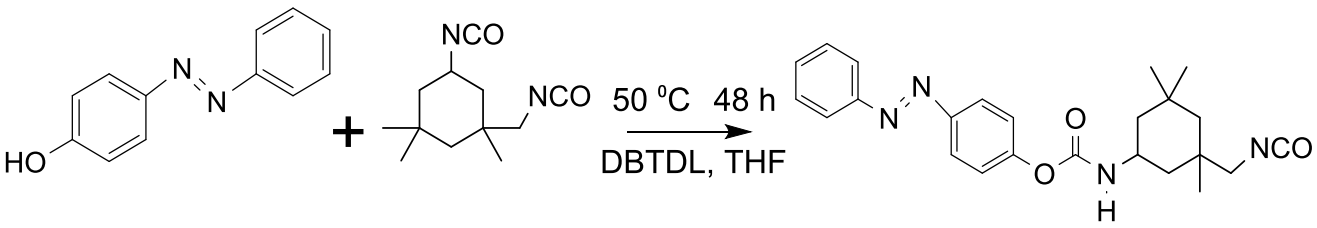


Fig. 3.13 Esquema de síntesis de la reacción AZO-NCO para formar PU. Ejemplo para relación estequiométrica r = 1.

Se llevaron a cabo dos estrategias de síntesis con el fin de analizar la ruta más conveniente para obtener el producto deseado. Las mismas se ilustran en la Fig. 3.14, junto con sus principales características. Cabe destacar que la diferencia fundamental entre ambos procedimientos radica en el modo de incorporación del IPDI: mientras que

en la ES1 se realiza en un solo paso, la ES2 emplea una adición por goteo para controlar la concentración instantánea de isocianato. Dicho goteo se realizó en dos partes separadas en 24 h y luego se dejó reaccionar por 24 h adicionales. En el esquema también se detalla el procedimiento seguido para seleccionar tanto la estrategia de preparación como la relación estequiométrica que favorezcan la selectividad de la reacción.

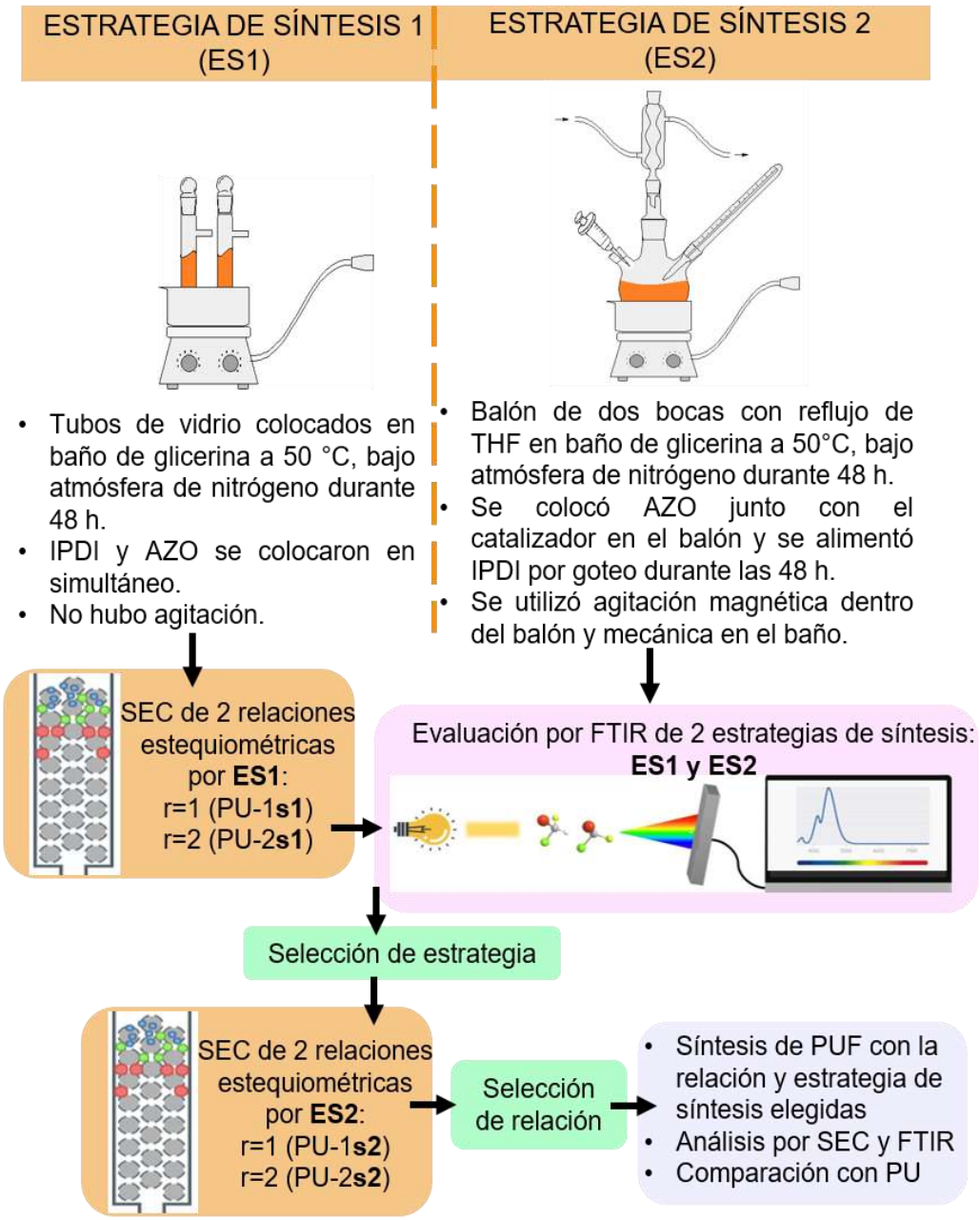


Fig. 3.14 Ilustración y descripción de las estrategias de síntesis de la reacción AZO-NCO. Procedimiento de selección del mejor camino de reacción.

3.4.3 CORRELACIÓN EMPÍRICA ENTRE EL TIEMPO DE ELUCIÓN Y LA MASA MOLAR

Con el objetivo de interpretar los cromatogramas de SEC y asignar las señales a productos específicos, se establecieron los tiempos de retención de especies de estructura conocida presentes en el sistema en estudio. Se analizaron los reactivos IPDI y AZO, junto con el producto de la auto-adición del isocianato en ausencia de cromóforo (IPDI-r), lo que permitió identificar los tiempos asociados a especies cíclicas como isocianurato ($(NCO)_3$) y uretanodiona ($(NCO)_2$). Los pesos moleculares teóricos de estas especies fueron calculados a partir de sus estructuras químicas, y sus tiempos de retención experimentales se determinaron a partir del máximo de los picos observados en los cromatogramas (Tabla 3.1).

Tabla 3.1 Tiempos de retención de las diferentes especies participantes de la reacción AZO-NCO.

Especies químicas	log M	Tiempo de retención (min)
$(NCO)_3$	2.8241	16.1
$(NCO)_2$	2.6479	17.1
IPDI	2.3469	18.1
AZO	2.2971	18.7

A partir de estos datos, se construyó una curva empírica que relaciona el logaritmo de la masa molar (*log M*) con el tiempo de retención (Fig. 3.15). El empleo de la escala logarítmica es necesario para linealizar la relación entre el tamaño hidrodinámico de las moléculas y su comportamiento cromatográfico (Rosen 1993). Esta correlación permitió estimar los pesos moleculares aparentes de las señales detectadas y asignar los picos cromatográficos en las síntesis posteriores.

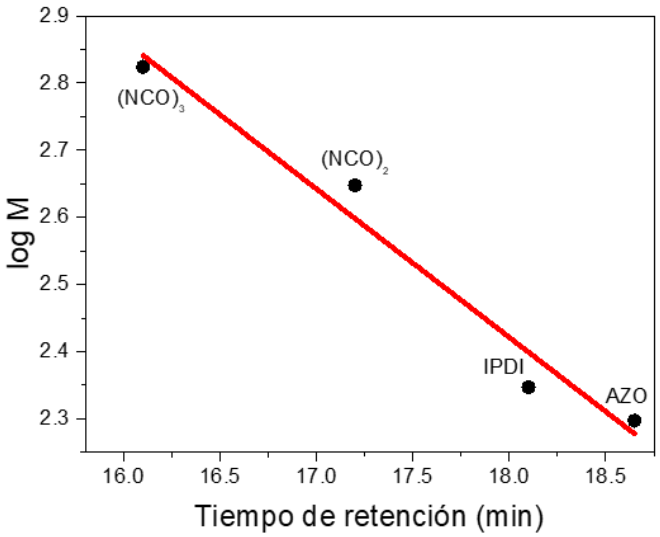


Fig. 3.15 Relación empírica entre el *log M* y los tiempos de retención de especies de referencia del sistema AZO–NCO.

Es importante destacar que este ajuste es de carácter relativo y específico para el sistema AZO-NCO. Si bien no constituye una calibración absoluta, resulta una herramienta adecuada para la comparación interna y la asignación estructural de los productos formados (Hu et al. 2017), tal como se discute en las secciones siguientes.

3.4.4 ANÁLISIS COMPARATIVO DE LAS ESTRATEGIAS DE SÍNTESIS (ES1 VS. ES2)

Para determinar la selectividad de la reacción mediante la estrategia ES1, la Fig. 3.16 presenta los cromatogramas y estructuras de los productos PU-1s1 (r = 1) y PU-2s1 (r = 2) junto con las señales de referencia del AZO, IPDI e IPDI-r. Cabe recordar que esta última especie permite identificar los productos de auto-adición del isocianato generados bajo las mismas condiciones de reacción. Todas las especies identificadas se resumen en la Tabla 3.2.

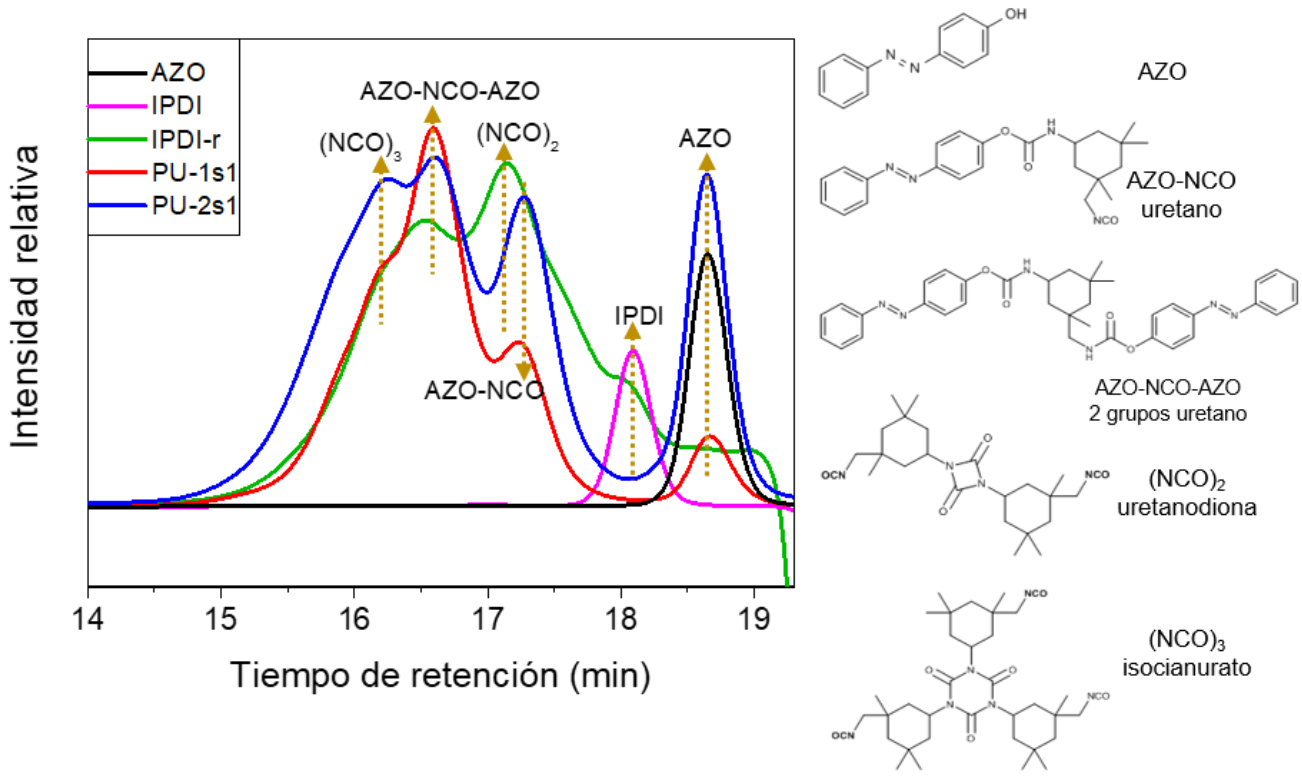


Fig. 3.16 Cromatogramas de SEC de los PU obtenidos mediante la ES1, preparados en dos relaciones estequiométricas. En el gráfico se presentan también los cromatogramas e AZO, IPDI e IPDI-r con fines comparativos. A la derecha se listan las estructuras de cada especie.

En el sistema con exceso de grupos isocianato (PU-2s1, curva azul), se identifican señales a 16.1 y 17.1 min, correspondientes a trímeros y dímeros de isocianato, además de la señal del producto AZO-NCO a 17.2 min. En este escenario, la elevada concentración de grupos NCO favorece las reacciones de dimerización y trimerización del isocianato. Por el contrario, en el sistema estequiométrico (PU-1s1, curva roja), se observa una formación predominante de la especie di-sustituida AZO-NCO-AZO frente al producto mono-sustituido esperado.

Resulta notable que, en ambos sistemas, se detecta una señal correspondiente a AZO libre (18.7 min). Este hallazgo evidencia las limitaciones que presenta la reactividad competitiva de los grupos isocianato del IPDI: la diferencia de reactividad entre el grupo NCO secundario y el primario es insuficiente para garantizar una selectividad absoluta. Una vez formado el compuesto AZO-NCO, el segundo grupo isocianato compite con el

IPDI libre por el cromóforo remanente, favoreciendo la obtención de una mezcla compleja que incluye productos di-sustituidos (AZO-NCO-AZO) y diversas estructuras de auto-adición del isocianato. Este consumo desigual de los grupos funcionales rompe el balance estequiométrico local, agotando el isocianato disponible y dejando una porción del AZO sin posibilidad de integrarse covalentemente a la estructura.

Al respecto, es importante notar que el análisis por SEC empleando un detector de índice de refracción (IR) no permite realizar una evaluación cuantitativa del contenido de AZO a partir de la intensidad de las señales. El detector IR responde a la diferencia del índice de refracción entre el soluto y el solvente, la cual está ligada a la polarizabilidad de la molécula. Debido a sus anillos aromáticos y su sistema π altamente conjugado, el AZO posee una elevada polarizabilidad electrónica en comparación con los segmentos cicloalifáticos del IPDI. Como consecuencia, el cromóforo presenta una respuesta óptica desproporcionadamente alta: una fracción mínima en masa de AZO libre genera una señal muy intensa en el cromatograma, lo que podría conducir a una sobreestimación de su cantidad real (S. Mori y Barth 1999; C.-S. Wu 2003; Striegel 2009). Por lo tanto, la interpretación de la Fig. 3.16 se limita a la identificación cualitativa de las especies y a la comparación de tendencias entre los sistemas estudiados.

Tabla 3.2 Tiempos de retención de los diferentes reactivos y productos de reacción para la reacción AZO-NCO por ES1.

Tiempo de retención (min)	**Producto de reacción PU (ES1)**
16.1	$(NCO)_3$
16.6	AZO – NCO - AZO
17.1	$(NCO)_2$
17.2	AZO - NCO
18.1	IPDI
18.7	AZO

Los resultados obtenidos mediante la estrategia ES1 demostraron que, bajo las condiciones de mezcla directa, la reacción presenta una selectividad limitada hacia el producto mono-sustituido. La presencia competitiva de diversas vías de reacción conduce a una distribución de productos donde las especies de auto-adición y los compuestos di-sustituidos poseen una relevancia significativa. Ante este escenario, se procedió a optimizar el proceso mediante la estrategia ES2, con el objetivo de favorecer la formación del precursor funcional y mejorar la uniformidad de la mezcla final.

El fundamento de esta segunda estrategia radica en el aprovechamiento de la reactividad diferenciada de los grupos isocianato del IPDI. Al realizar la adición de IPDI por goteo sobre la solución de AZO, se garantiza una concentración local de isocianato mínima frente a un exceso constante de cromóforo. Esta condición cinética favorece que el grupo NCO más reactivo encuentre una molécula de AZO disponible antes de que los grupos NCO remanentes participen en reacciones secundarias. De este modo, se busca minimizar la formación de la especie AZO-NCO-AZO y reducir la presencia de isocianato libre, limitando así la generación de subproductos de auto-adición como las uretanodionas.

Para evaluar la efectividad de este cambio en la ruta de síntesis, se compararon los productos obtenidos por ambas estrategias mediante espectroscopía FTIR en la región MIR, modo transmisión, utilizando muestras dispersas en pastillas de KBr. En la Fig. 3.17 se presentan los espectros correspondientes a los precursores sintetizados por ambas estrategias con relación estequiométrica r = 1.

En ambos sistemas se observa una banda característica a 2263 cm^{-1}, asociada a la vibración de estiramiento del grupo isocianato (–NCO), lo que indica la presencia de los mismos no consumidos durante la reacción (Bhattacharjee y Engineer 1996; Han et al. 2008; Badri et al. 2010; Krupa et al. 2023). Esta señal es consistente con la formación de la especie objetivo AZO–NCO, en la cual permanece un grupo funcional disponible

para etapas posteriores de reacción. Sin embargo, no se puede descartar que esta banda integre también la contribución de grupos NCO provenientes de subproductos de auto-adición. Considerando los antecedentes observados por SEC en la estrategia ES1, es probable que la señal de FTIR refleje la coexistencia de distintas especies con NCO remanentes que no han sido incorporados de forma selectiva en la estructura uretánica.

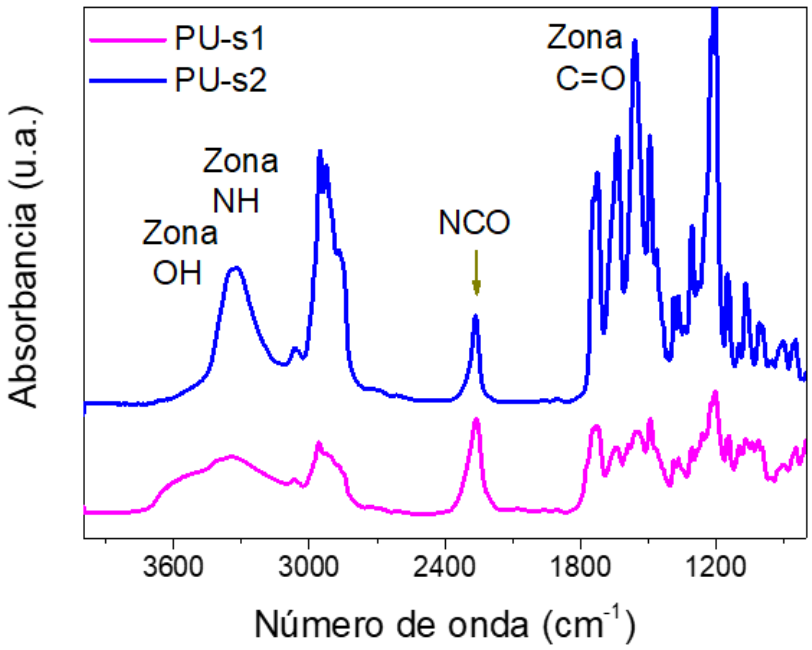


Fig. 3.17 Espectros FTIR de precursores de PU (r = 1) preparados utilizando ES1 (PU-s1) y ES2 (PU-s2).

Con el fin de analizar con mayor detalle las especies formadas, se realizó la deconvolución de las bandas en la región del carbonilo (Fig. 3.18 a y b). Para el producto PU-s1, se identificaron contribuciones en 1776, 1745 y 1718 cm^{-1}, asociadas respectivamente a estructuras de uretanodiona, uretano e isocianuratos. En contraste, en el producto PU-s2 solo se observan señales en 1743 y 1723 cm^{-1}, siendo notoria la ausencia de uretanodiona (B. L. Davis et al. 1989; Galante y Williams 1995; Ning et al. 1996; Sáiz et al. 2012).

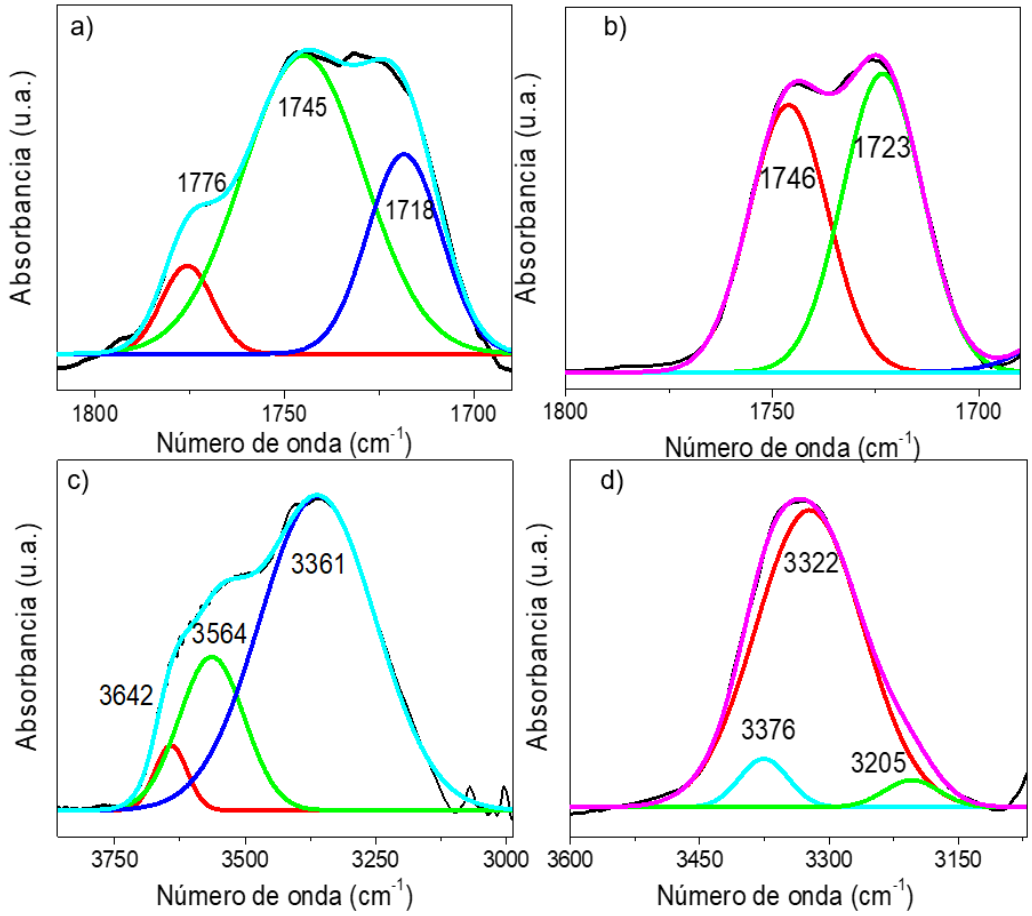


Fig. 3.18 Espectros FTIR de: PU-s1 en la región carbonilo y en la región OH (3500-3700 cm^{-1}) y NH (3200-3500 cm^{-1}) (a y c) y b) PU-s2 en las mismas regiones (b y d).

No obstante, la asignación de las bandas en el intervalo 1730–1710 cm^{-1} presenta una ambigüedad intrínseca, ya que en esta región coexisten las vibraciones del grupo carbonilo del uretano libre (≈1730 cm^{-1}) con las del carbonilo del uretano asociado por puente de hidrógeno y las de estructuras tipo isocianurato (≈1710 cm^{-1}) (Kadurina et al. 1992; Sáiz et al. 2012). Si bien la presencia de estos últimos podría corroborarse mediante la banda de estiramiento C-N del anillo en torno a 1410 cm^{-1}, la baja definición de los hombros en los espectros obtenidos impide una identificación concluyente por esta vía (Bhattacharjee y Engineer 1996). A pesar de esta limitación, el análisis permite confirmar que la estrategia de adición controlada (ES2) simplifica la distribución de productos al suprimir eficazmente la formación de dímeros.

Para complementar este análisis y verificar la eficiencia de la incorporación del cromóforo, se estudió la región de los estiramientos NH y OH (Fig. 3.18 c y d). En ambos sistemas se identifican bandas asociadas a vibraciones NH de uretanos con interacciones por puente de hidrógeno (centradas en 3361 cm^{-1} para PU-s1; 3376 y 3322 cm^{-1} para PU-s2). Sin embargo, la diferencia fundamental radica en la presencia de señales en 3642 y 3564 cm^{-1} (correspondientes a grupos OH libres) únicamente en el espectro de PU-s1 (Socrates, George 2001). La desaparición de estas señales de hidroxilo en el precursor PU-s2 constituye un indicador fundamental de la eficiencia de la estrategia por goteo. Mientras que en la ES1 la persistencia de grupos OH confirma la existencia de una fracción evidente de AZO sin reaccionar, el espectro de la ES2 demuestra una integración más eficiente del cromóforo en la estructura poliuretánica. Esta observación, basada en la presencia simultánea de enlaces uretano y grupos isocianato disponibles con ausencia de hidroxilos libres, sugiere que la ES2 es la ruta más robusta para generar los precursores funcionales requeridos en las etapas posteriores de este trabajo.

Con el objetivo de correlacionar los grupos funcionales identificados por FTIR con las especies químicas generadas mediante la estrategia ES2, se procedió al análisis por SEC (Fig. 3.19). En las dos relaciones estequiométricas (PU1-s2 y PU2-s2) se observa la formación de estructuras cíclicas derivadas de la trimerización del isocianato, así como una contribución minoritaria de IPDI libre. Sin embargo, resulta fundamental destacar la ausencia de señales de uretanodiona, lo cual es coincidente con los resultados de la deconvolución de la banda de carbonilo. Esta selectividad se atribuye al modo de adición por goteo, que mantiene una concentración local mínima de isocianato, minimizando las reacciones competitivas. Específicamente, el precursor PU-1s2 (r = 1, curva azul) muestra un hombro definido a 17.2 min, correspondiente a la especie AZO-NCO, que no es perceptible en PU-2s2 (r = 2). Este hallazgo confirma que

la relación r = 1 bajo la estrategia ES2 orienta de manera más efectiva la reacción hacia el producto deseado.

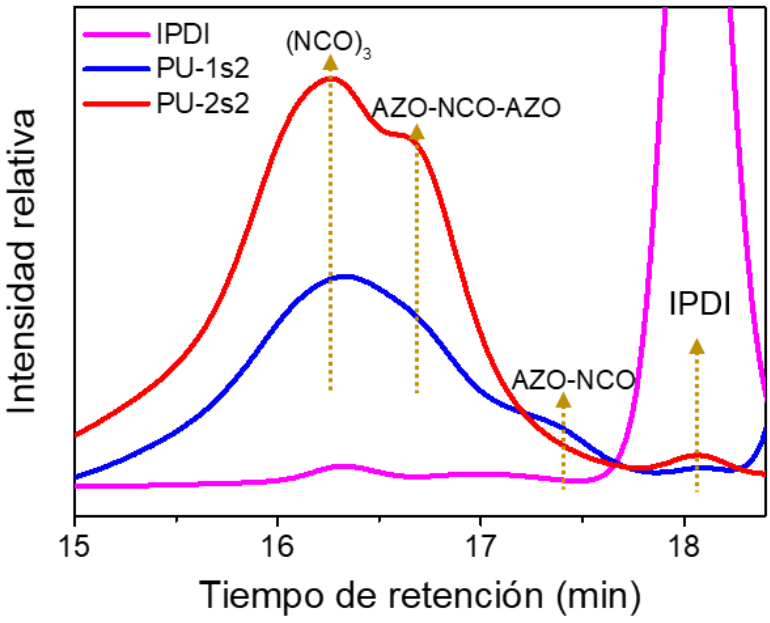


Fig. 3.19 Cromatogramas de los precursores poliuretánicos preparados utilizando la estrategia ES2 y relaciones estequiométricas r = 1 y r = 2. Se incluye a fines comparativos el cromatograma del reactivo IPDI.

3.4.5 OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DEL PRECURSOR POLIURETÁNICO FLUORADO (PUF)

En función de los resultados de la sección anterior, se seleccionó la estrategia ES2 y la relación estequiométrica r = 1 para la síntesis del precursor poliuretánico modificado con AZO y cadenas fluoradas (PUF). Es decir que, el IPDI fue adicionado por goteo sobre una solución que contenía simultáneamente el cromóforo AZO, el diol fluorado Fluorolink D10-H (OH-F) y el catalizador. Se utilizó 1.6 g de DBTDL/100 g de grupos NCO y 2 % p/p de OH-F respecto de la formulación final. El procedimiento de selección de

condiciones y caracterización de los precursores se resume en la Fig. 3.20, mientras que el esquema de reacción para la obtención de PUF se muestra en la Fig. 3.21.

Para facilitar la lectura en las secciones posteriores, el precursor sintetizado mediante la estrategia ES2 con relación r = 1 (anteriormente denominado PU-1s2) se designa en adelante como PU, mientras que su análogo modificado con el OH-F se denomina PUF.

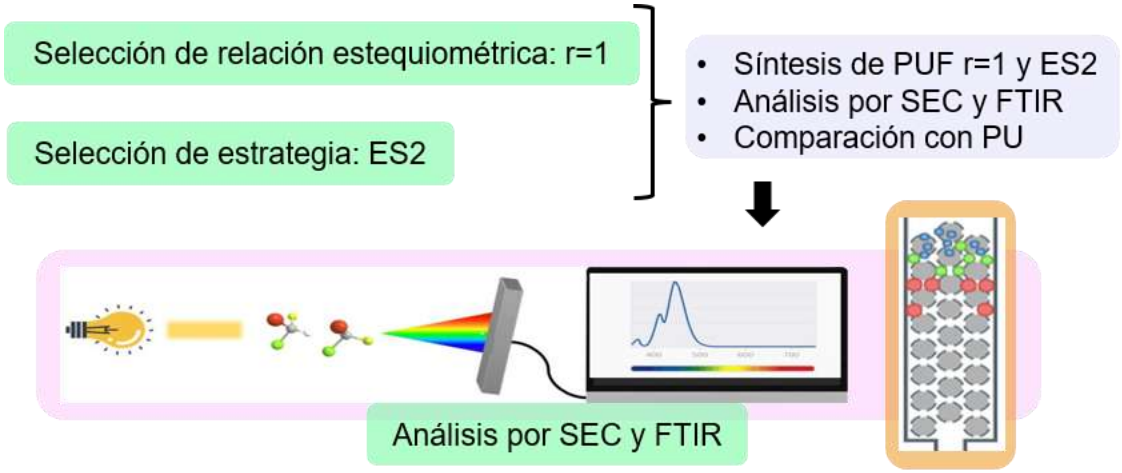


Fig. 3.20 Selección de la relación estequiométrica y estrategia de síntesis. Procedimiento de análisis llevado a cabo para PUF.

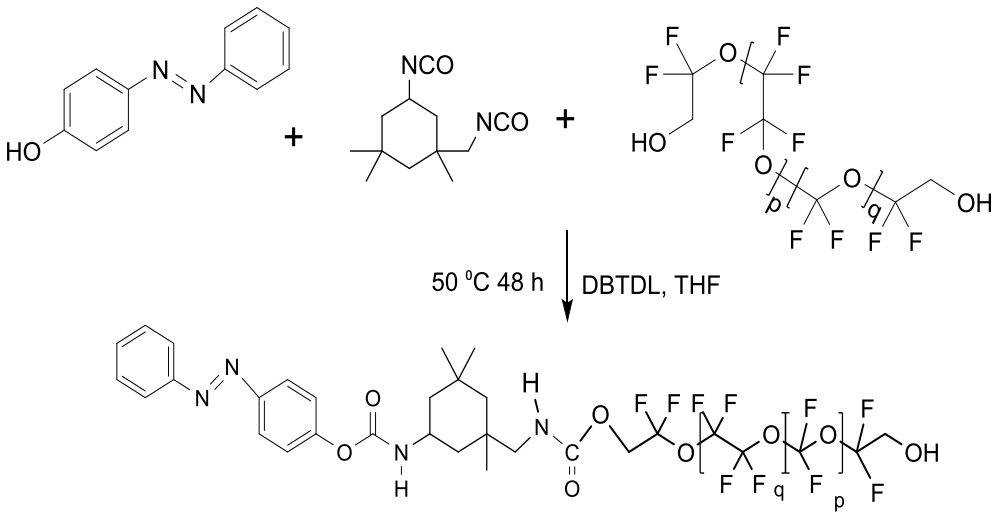


Fig. 3.21. Esquema de síntesis para la reacción NCO-AZO-OH-F.

En la Fig. 3.22 se presentan los cromatogramas correspondientes al reactivo OH-F (curva azul) y al oligómero PUF (curva roja), junto con las estructuras de las especies.

El cromatograma del OH-F presenta un “pico invertido” a 15.5 min, característico de compuestos con alto contenido de flúor cuando se utiliza THF como fase móvil. Esto se debe a que el índice de refracción del soluto fluorado es notablemente inferior al del solvente. Debido a la altísima electronegatividad del flúor, sus electrones están fuertemente atraídos hacia el núcleo, lo que resulta en una polarizabilidad extremadamente baja. Al pasar por el detector de índice de refracción, el equipo registra una disminución en el índice en lugar de un aumento, traduciéndose en una deflexión negativa de la señal (Scheirs 1997; H. Mori et al. 2011; Araki y Naka 2011). Al igual que con el cromóforo AZO, esta particularidad óptica impide la comparación directa de áreas para fines cuantitativos, ya que la magnitud del pico no refleja la masa real de la especie, sino la diferencia de polarizabilidad respecto al THF.

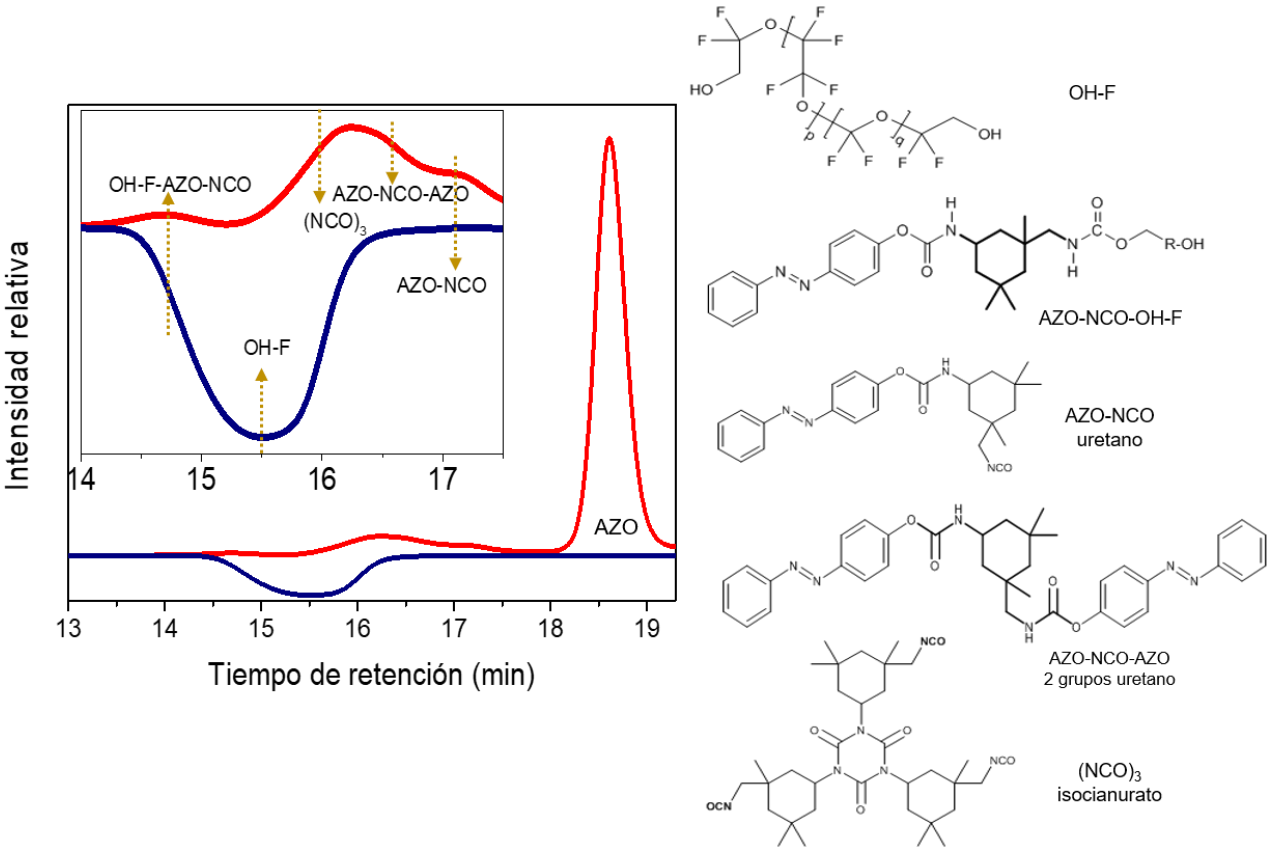


Fig. 3.22 Cromatograma del precursor PUF y estructuras de las especies identificadas. El cromatograma del OH-F se incluye a fines comparativos.

En este caso, se destaca la aparición de una especie a 14.7 min, asignada al producto AZO-NCO-OH-F y la ausencia de IPDI libre. Los tiempos de retención de todas las especies se resumen en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Tiempos de retención de los reactivos y productos de la ES2 en presencia y ausencia de flúor.

Tiempo de retención (min)	**Producto de reacción PU**	**Producto de reacción PUF**
14.7		AZO - NCO - OH-F
15.5		OH-F
16.1	$(NCO)_3$	$(NCO)_3$
16.6	AZO – NCO - AZO	AZO – NCO - AZO
17.2	AZO - NCO	AZO - NCO
18.1	IPDI	
18.7	AZO	AZO

Se realizaron espectros FTIR de los poliuretanos sintetizados en la región MIR, en modo transmisión utilizando pastillas de KBr, para evaluar la incorporación del diol fluorado (Fig. 3.23 a). El espectro del precursor PU se incluye con fines comparativos.

En ambos sistemas se observa la banda característica a 2263 cm^{-1} atribuida al estiramiento del grupo isocianato NCO. Sin embargo, mientras que en el sistema PU esta señal se encuentra junto con una fracción de IPDI libre detectada por SEC, en el PUF la ausencia de reactivo libre en los cromatogramas sugiere que los grupos NCO remanentes pertenecen exclusivamente a especies funcionalizadas (del tipo OH-NCO), donde el grupo hidroxilo puede provenir tanto del cromóforo como del diol fluorado. Esta mayor eficiencia en el consumo del IPDI al incorporar el OH-F puede atribuirse al mayor carácter nucleofílico que poseen los alcoholes alifáticos presentes en el diol frente al del cromóforo. En el AZO, la densidad electrónica del oxígeno está deslocalizada por la resonancia del anillo aromático y afectada por el *grupo azo* electroatrayente, reduciendo su reactividad. Por el contrario, el diol fluorado presenta hidroxilos primarios con alta densidad electrónica, lo que favorece su interacción con el catalizador DBTDL que utiliza

un mecanismo de coordinación-inserción para activar el carbono del NCO (Britain y Gemeinhardt 1960; S.-G. Luo et al. 1997), acelerando la formación del enlace uretano.

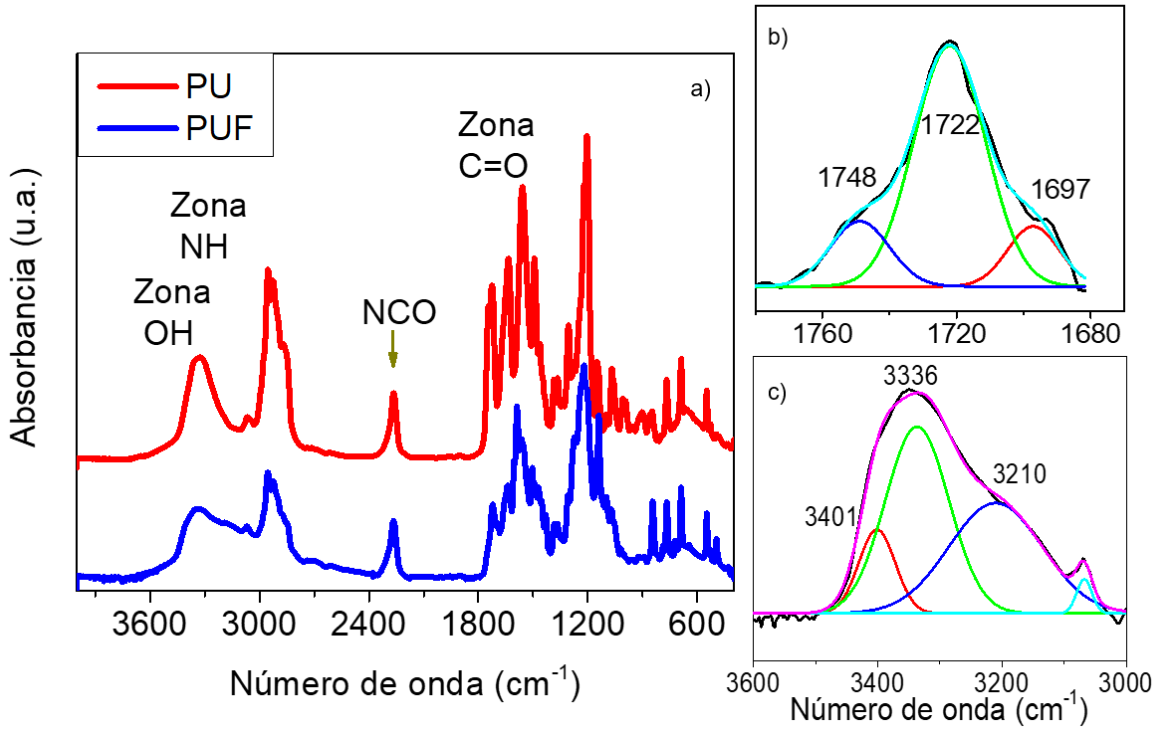


Fig. 3.23 a) Espectros FTIR de precursores de PU y PUF. Espectros FTIR de PUF en la región: b) del carbonilo y c) OH-NH.

El análisis de la región del carbonilo del PUF (Fig. 3.23 b) revela contribuciones en 1748 cm^{-1} y 1722 cm^{-1} correspondientes a uretanos e isocianuratos. No obstante, el entorno químico del uretano presenta variaciones al incorporar el segmento fluorado. Estas diferencias se aprecian con mayor detalle en la Fig. 3.24, donde se presenta una ampliación de la región entre 1800 y 900 cm^{-1} para ambos precursores. En dicho espectro, se observa que la formación de uretanos a partir del diol fluorado favorece la creación de puentes de hidrógeno intermoleculares que estabilizan las vibraciones de flexión de NH y estiramiento C-N. Esto da lugar a la aparición de un pico en el espectro del PUF en 1585 cm^{-1}, ausente en el espectro de PU. En contraste, en el sistema PU la unión directa del uretano al anillo aromático del AZO altera la densidad electrónica,

debilitando el carácter de doble enlace parcial del enlace C-N y disminuyendo la intensidad de esta señal (Coleman et al. 1986; Socrates, George 2001).

Asimismo, la Fig. 3.24 permite identificar evidencias de la incorporación del flúor en la región de 1100-1300 cm^{-1}. Específicamente, en 1270 cm^{-1} se distingue un incremento en la absorción que, por comparación con el sistema de referencia, se asocia a los estiramientos de los enlaces C-F. Si bien esta zona presenta solapamientos con las vibraciones C-O-C y C-N del poliuretano, la aparición de estas señales constituye una evidencia cualitativa de la presencia de las cadenas fluoradas en el precursor (Bongiovanni et al. 2004; B. Li y Zhang 2016; Uicich 2024).

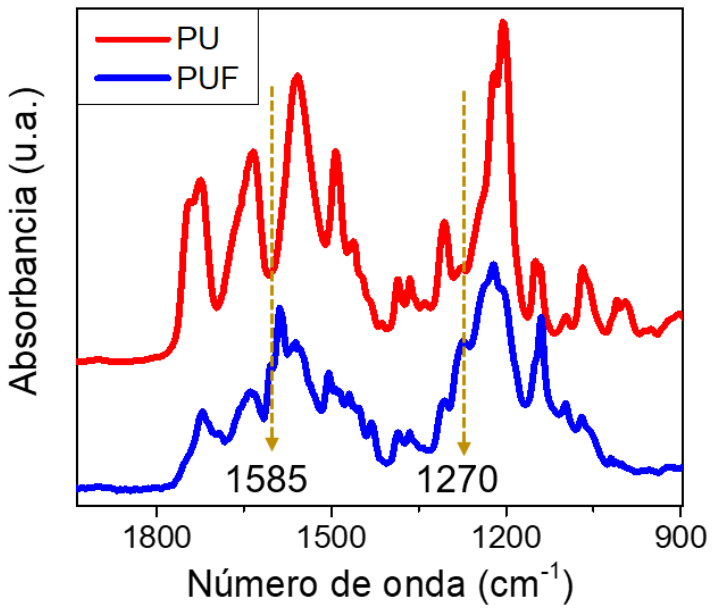


Fig. 3.24 Ampliación del espectro de FTIR de PU y PUF en la zona de 1800-900 cm^{-1}.

Finalmente, la caracterización se complementa con la región de estiramientos NH y OH (Fig. 3.23 c). La banda en 3401 cm^{-1} en el PUF es atribuible a grupos hidroxilo remanentes provenientes del diol fluorado. Estos resultados, en conjunto con la detección por SEC de la especie AZO-NCO-OH-F, confirma la obtención de un precursor con una arquitectura equilibrada: conserva grupos NCO y OH libres en una

misma estructura de mayor peso, garantizando la funcionalidad necesaria para la formación de la red polimérica en la etapa posterior.

3.4.6 RESPUESTA FOTOINDUCIDA DE POLIURETANOS MODIFICADOS CON AZOBENCENO

Para analizar la isomerización fotoinducida de los precursores, se utilizó espectrofotometría UV-vis. En principio se realizó el espectro de los poliuretanos en solución de THF, empleando cubetas de cuarzo y sin aplicar estímulo lumínico previo. La Fig. 3.25 muestra los espectros UV-vis para PU, PUF y el AZO puro, el último incluido con fines comparativos.

Los máximos de absorción asociados al isómero *trans* de PU y PUF se encuentran ligeramente desplazados hacia el UV, es decir hacia menores longitudes de onda con respecto al AZO puro, evidenciando un corrimiento hipsocrómico. Este comportamiento es característico de azobencenos incorporados a matrices oligoméricas o poliméricas, donde el entorno electrónico del cromóforo se ve modificado por su unión covalente a la cadena y por las interacciones con el medio circundante. Estas interacciones pueden incluir efectos de polaridad local, interacciones dipolo–dipolo y posibles enlaces por puente de hidrógeno, los cuales pueden estabilizar diferencialmente los estados electrónicos y producir desplazamientos hacia el rango del espectro rojo o hacia el azul de la transición π–π* dependiendo el caso (Bandara y Burdette 2012). A su vez, la rigidez del entorno polimérico puede restringir parcialmente la geometría del azobenceno, modificando la separación energética entre los estados n–π* y π–π*, lo que se refleja tanto en la posición como en la forma de las bandas de absorción (Zhao et al. 2022). En conjunto, estos efectos explican las diferencias espectrales observadas entre el AZO libre y el cromóforo incorporado a los uretanos.

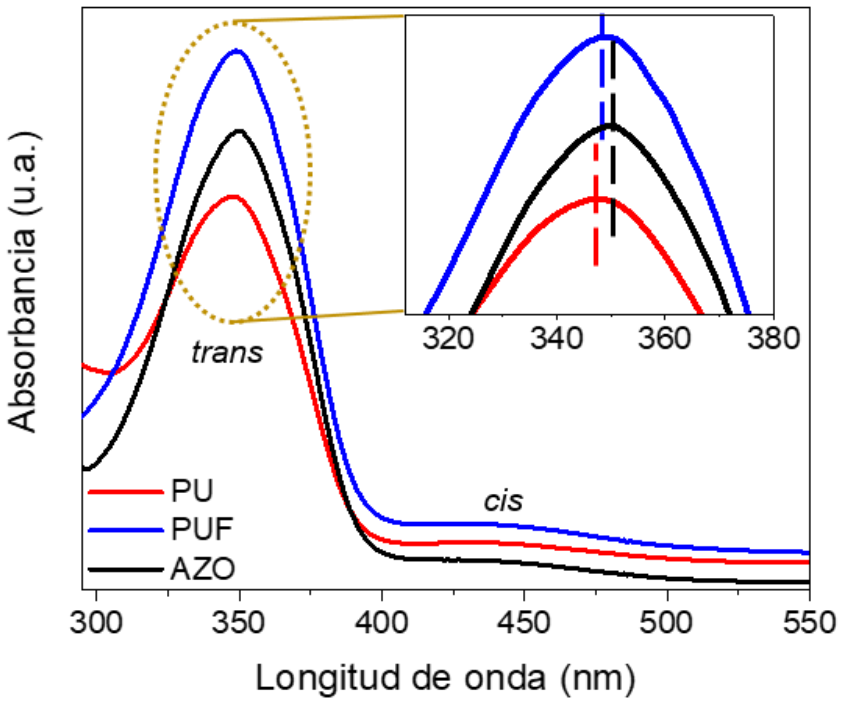


Fig. 3.25 Espectros UV-vis de PU, PUF y AZO puro.

Posteriormente, se estudió la respuesta fotoinducida de PU y PUF bajo irradiación UV. Las muestras fueron expuestas a un LED de 365 nm con una irradiancia de 14.2 mW cm^{-2} durante distintos períodos, registrándose espectros hasta alcanzar el estado estacionario correspondiente a la isomerización *trans–cis*. Para inducir el proceso inverso, se empleó una lámpara de luz blanca, controlando la intensidad de la radiación incidente. El máximo de absorción correspondiente al isómero *cis* se alcanzó luego de aproximadamente 40 seg para PU y 5 min para PUF, mientras que la recuperación hacia la forma *trans* se observó entre 5 y 15 min, dependiendo del material (Fig. 3.26). En todos los casos se adquirieron espectros hasta que la absorción permaneció constante.

Cabe señalar que pequeñas diferencias entre los estados inicial y final pueden atribuirse a la evaporación parcial del solvente durante el ensayo.

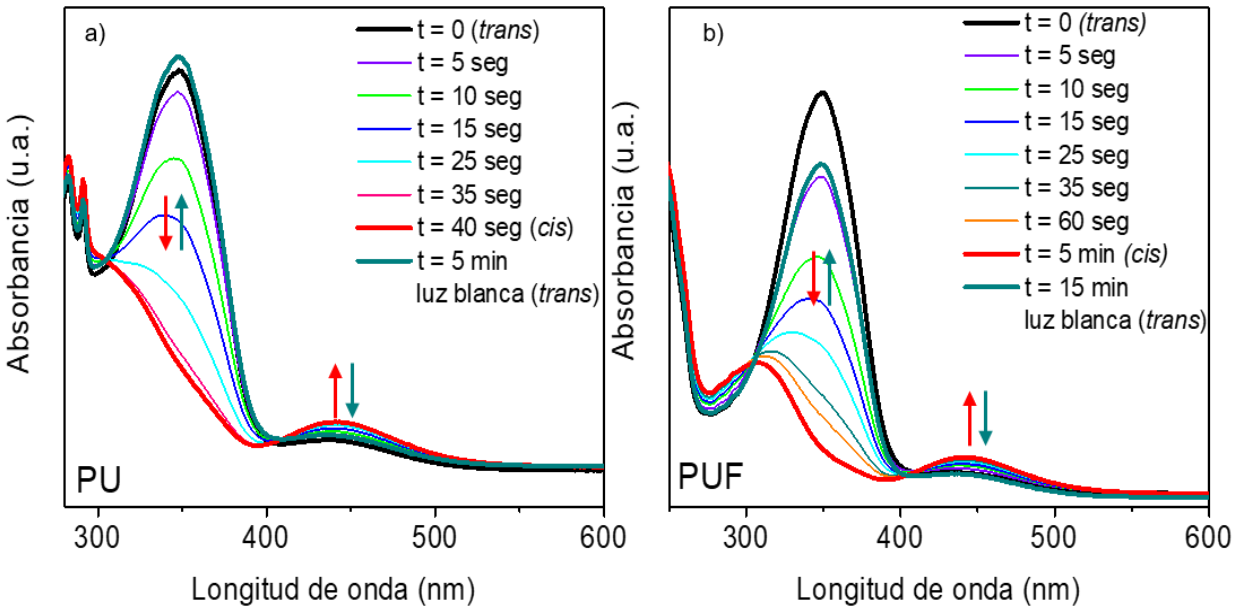


Fig. 3.26 Espectros UV-vis de: a) PU y b) PU-F expuestos a radiación de 365 nm y recuperados bajo luz blanca.

Al analizar la respuesta fotoinducida, se observa que el precursor PUF requiere 5 min para alcanzar el estado estacionario *cis*, un tiempo similar al del AZO puro analizado en la Sección 3.3. Por el contrario, el precursor PU logra completar el proceso en solo 40 seg. Esta marcada aceleración en PU respecto al compuesto puro se atribuye a la incorporación covalente del cromóforo en la matriz poliuretánica. Dicha integración favorece la dispersión del AZO a nivel molecular y reduce las interacciones intermoleculares presentes en el sólido puro, las cuales restringen severamente la movilidad conformacional necesaria para la isomerización (Bandara y Burdette 2012). En este sistema, la cinética de isomerización presenta una fuerte dependencia de la dinámica de los segmentos locales, aprovechando el volumen libre de la matriz amorfa para realizar el cambio geométrico (Rau 1990; Mahimwalla et al. 2012). Según lo reportado por Sung et al., la ubicación del cromóforo en entornos con movilidad

segmental adecuada permite una respuesta rápida, a diferencia de lo que ocurre en estados altamente agregados (Sung et al. 1984). De este modo, la organización de la estructura poliuretánica promueve un aislamiento relativo del AZO dentro de la matriz, permitiendo una interacción eficiente con la radiación incidente y una conversión efectiva al isómero *cis* en comparación con el empaquetamiento del compuesto puro (Ribagorda y Merino 2009).

En el caso del PUF, el hecho de que los tiempos de respuesta se mantengan similares a los del compuesto puro, sin presentar la aceleración observada en el PU, puede explicarse por la naturaleza anfifílica de su estructura. El precursor está compuesto por segmentos de poliuretano y cromóforos polares vinculados a cadenas fluoradas extremadamente apolares. Ésta marcada dualidad química podría promover la segregación de las cadenas en micro-dominios, donde el AZO puede quedar confinado en entornos con una densidad de empaquetamiento superior. Se ha reportado que esta tendencia a la auto-organización en sistemas anfifílicos puede crear un entorno local similar al estado sólido, imponiendo restricciones mecánicas a la isomerización incluso fuera de una red densamente entrecruzada (Paiva et al. 2020).

Por otro lado, la baja polaridad de las cadenas fluoradas actúa como un factor contrapuesto adicional: dado que el isómero *cis* posee un momento dipolar superior al *trans*, el entorno de baja energía superficial incrementa la barrera energética del proceso, aumentando los tiempos de respuesta en comparación con el sistema PU (Sekkat y Knoll 2002). En consecuencia, mientras que la incorporación covalente en el sistema PU logra acelerar drásticamente la cinética de isomerización, en el PUF este efecto se ve compensado por las interacciones específicas del entorno fluorado, resultando en una velocidad de respuesta que no se aleja de la observada para el cromóforo en su estado puro.

3.5 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se abordó el estudio integral del cromóforo 4-(fenilazo)fenol y su incorporación controlada en precursores poliuretánicos, sentando las bases para el desarrollo de sistemas foto-responsivos. La caracterización inicial del AZO puro permitió establecer un marco de referencia térmico y espectroscópico esencial, mientras que los estudios de UV-vis confirmaron una fotoisomerización *trans–cis* eficiente y reversible, ratificando la idoneidad del cromóforo para aplicaciones ópticas.

A partir de este marco, la evaluación de distintas rutas de síntesis para la obtención de precursores poliuretánicos con incorporación covalente de AZO, demostró que el control de las variables experimentales define drásticamente la arquitectura molecular del precursor. Mientras que la estrategia ES1 presentó una limitada selectividad, con una marcada presencia de subproductos de auto-adición y cromóforo sin reaccionar, la estrategia ES2, basada en la adición controlada por goteo de IPDI, mejoró significativamente la obtención de especies funcionales. El análisis comparativo determinó que la configuración de la ES2 con r = 1 a 50 °C y utilizando DBTDL como catalizador es la más eficaz, ya que maximiza la formación de productos AZO-NCO y minimiza las estructuras de adición múltiple que comprometerían el entrecruzamiento posterior.

Bajo estas condiciones, se logró la síntesis del precursor fluorado (PUF), integrando de forma simultánea el cromóforo y el diol fluorado mediante enlaces covalentes. La evidencia experimental confirmó la formación de la especie clave AZO–NCO–OH-F y una incorporación exitosa de las cadenas fluoradas, manteniendo una reserva de grupos funcionales reactivos (NCO y OH). Este equilibrio es fundamental para asegurar la viabilidad de las etapas de curado en las redes epoxi-poliuretano que se desarrollarán a continuación.

Finalmente, el análisis óptico reveló que la integración en la estructura poliuretánica no solo preserva la capacidad de isomerización del AZO, sino que la potencia al favorecer su dispersión a nivel molecular. En el sistema PU, esto se traduce en una notable aceleración de la cinética de respuesta respecto al sólido puro. No obstante, en el caso del PUF, el efecto de la naturaleza anfifílica del sistema y la baja polaridad del entorno fluorado, resulta en tiempos de respuesta similares a los del cromóforo puro, manteniendo una conversión efectiva al isómero *cis*.

El conjunto de estos resultados corrobora la obtención de precursores poliuretánicos multifuncionales que combinan una dinámica de fotoisomerización adecuada con la reactividad química necesaria. El éxito en la obtención de estos sistemas permite avanzar hacia el desarrollo de recubrimientos con respuesta óptica y superficial controlada, habilitando su integración en las redes que se abordarán en el capítulo 4.

3.6 REFERENCIAS

Akindoyo, John O., M. D. H. Beg, Suriati Ghazali, M. R. Islam, Nitthiyah Jeyaratnam, and A. R. Yuvaraj. 2016. “Polyurethane Types, Synthesis and Applications – a Review.” *RSC Advances* 6 (115): 114453–82. https://doi.org/10.1039/C6RA14525F.

Araki, Hitoshi, and Kensuke Naka. 2011. “Syntheses of Dumbbell-Shaped Trifluoropropyl-Substituted POSS Derivatives Linked by Simple Aliphatic Chains and Their Optical Transparent Thermoplastic Films.” *Macromolecules* 44 (15): 6039–45. https://doi.org/10.1021/ma2008095.

Ates, Murat, Selin Karadag, Aysegul Akdogan Eker, and Bulent Eker. 2022. “Polyurethane Foam Materials and Their Industrial Applications.” *Polymer International* 71 (10): 1157–63. https://doi.org/10.1002/pi.6441.

Badri, K., Wong Chee Sien, M. Shahrom, Li Hao, Norhafiza Yuhana Baderuliksan, and Adawiyah Norzali. 2010. “FTIR SPECTROSCOPY ANALYSIS OF THE PREPOLYMERIZATION OF PALM-BASED POLYURETHANE.” https://www.semanticscholar.org/paper/FTIR-SPECTROSCOPY-ANALYSIS-OF-THE-PREPOLYMERIZATION-Badri-Sien/055b9973081f259244693762d74947f6be312d36.

Bahrenburg, Julia, Falk Renth, Friedrich Temps, Felix Plamper, and Walter Richtering. 2014. “Femtosecond Spectroscopy Reveals Huge Differences in the Photoisomerisation Dynamics between Azobenzenes Linked to Polymers and Azobenzenes in Solution.” *Physical Chemistry Chemical Physics* 16 (23): 11549–54. https://doi.org/10.1039/C4CP01196A.

Bandara, H. M. Dhammika, and Shawn C. Burdette. 2012. “Photoisomerization in Different Classes of Azobenzene.” *Chem. Soc. Rev.* 41 (5): 1809–25. https://doi.org/10.1039/C1CS15179G.

Bhattacharjee, D., and R. Engineer. 1996. “An Improved Technique for the Determination of Isocyanurate and Isocyanate Conversion by Photoacoustic FTIR.” *Journal of Cellular Plastics* 32 (3): 260–73. https://doi.org/10.1177/0021955X9603200304.

Bialas, Norbert, Hartwig Höcker, Michael Marschner, and Wolfgang Ritter. 1990. “13C NMR Studies on the Relative Reactivity of Isocyanate Groups of Isophorone Diisocyanate Isomers.” *Die Makromolekulare Chemie* 191 (8): 1843–52. https://doi.org/10.1002/macp.1990.021910810.

Bongiovanni, R., G. Malucelli, M. Sangermano, and A. Priola. 2004. “Fluorinated Networks through Photopolymerisation Processes: Synthesis, Characterisation and Properties.” *Journal of Fluorine Chemistry*, Fluorine Chemistry in Italy, vol. 125 (2): 345–51. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2003.07.017.

Britain, J. W., and P. G. Gemeinhardt. 1960. “Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction.” *Journal of Applied Polymer Science* 4 (11): 207–11. https://doi.org/10.1002/app.1960.070041112.

Coleman, Michael M., Keun Ho Lee, Daniel J. Skrovanek, and Paul C. Painter. 1986. “Hydrogen Bonding in Polymers. 4. Infrared Temperature Studies of a Simple Polyurethane.” *Macromolecules* 19 (August): 2149–57. https://doi.org/10.1021/ma00162a008.

Das, Abhijit, and Prakash Mahanwar. 2020. “A Brief Discussion on Advances in Polyurethane Applications.” *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* 3 (3): 93–101. https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2020.07.002.

Davis, A. 1963. “Dimerisation and Trimerisation of 2,4 Tolylene Di-isocyanate.” *Die Makromolekulare Chemie* 66 (1): 196–204. https://doi.org/10.1002/macp.1963.020660119.

Davis, B. L., M. A. Harthcock, C. P. Christenson, and R. B. Turner. 1989. “Real-Time Measurement Of Polyurethane Foam Reactions And Hydrogen-Bonding By FT-IR Spectroscopy.” Edited by David G. Cameron. https://doi.org/10.1117/12.969592.

El Halabieh, R. H., Ozzy Mermut, and C. J. Barrett. 2004. “Using Light to Control Physical Properties of Polymers and Surfaces with Azobenzene Chromophores.” *Pure and Applied Chemistry* 76 (7–8): 1445–65. https://doi.org/10.1351/pac200476071445.

El Khezraji, Said, Suman Thakur, Mustapha Raihane, et al. 2021. “Use of Novel Non-Toxic Bismuth Catalyst for the Preparation of Flexible Polyurethane Foam.” *Polymers* 13 (24): 4460. https://doi.org/10.3390/polym13244460.

Ezzati, Noushin, Ebad Asadi, Majid Abdouss, and Elaheh Kowsari. 2021. “Polyurethane.” In *Functionalized Polymers*. CRC Press.

Galante, María J., and Roberto J. J. Williams. 1995. “Polymer Networks Based on the Diepoxide–Diisocyanate Reaction Catalyzed by Tertiary Amines.” *Journal of*

Applied Polymer Science 55 (1): 89–98. https://doi.org/10.1002/app.1995.070550109.

Ge, Z. Y., Z. Q. Tao, G. Li, J. P. Ding, L. Fan, and S. Y. Yang. 2011. “Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Epoxy Resins.” *Journal of Applied Polymer Science* 120 (1): 148–55. https://doi.org/10.1002/app.32911.

Gerard, Jean-Francois, Pierre Le Perchec, and Quang Tho Pham. 1988. “Polyuréthannes à Propriétés Emulsifiantes et Électrolytiques, 2. Cinétique de Polycondensation En Solution Des Alkylimino-2,2′ Diéthanols Avec Le Diisocyanate d’isophorone. Etude Par 1H et 13C NMR.” *Die Makromolekulare Chemie* 189 (7): 1719–37. https://doi.org/10.1002/macp.1988.021890725.

Guo, Yunfei, Mikko Muuronen, Frédéric Lucas, Rint P. Sijbesma, and Željko Tomović. 2023. “Catalysts for Isocyanate Cyclotrimerization.” *ChemCatChem* 15 (10): e202201362. https://doi.org/10.1002/cctc.202201362.

Han, J. L., C. H. Yu, Y. H. Lin, and K. H. Hsieh. 2008. “Kinetic Study of the Urethane and Urea Reactions of Isophorone Diisocyanate.” *Journal of Applied Polymer Science* 107 (6): 3891–902. https://doi.org/10.1002/app.27421.

Hatada, Koichi, Koichi Ute, Ken-Ichi Oka, and S. Peter Pappas. 1990. “Unambiguous 13C-NMR Assignments for Isocyanate Carbons of Isophorone Diisocyanate and Reactivity of Isocyanate Groups in Z - and E-Stereoisomers.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 28 (11): 3019–27. https://doi.org/10.1002/pola.1990.080281111.

Hu, Jin, Zhuo Chen, Yong He, Hong Huang, and Xinya Zhang. 2017. “Synthesis and Structure Investigation of Hexamethylene Diisocyanate (HDI)-Based Polyisocyanates.” *Research on Chemical Intermediates* 43 (5): 2799–816. https://doi.org/10.1007/s11164-016-2795-1.

Jean-Denis Brassard, D.K. Sarkar, and Jean Perron. 2012. *Fluorine Based Superhydrophobic Coatings | MDPI*. 2 (2): 453–64. https://doi.org/10.3390/app2020453.

Kadurina, T. I., V. A. Prokopenko, and S. I. Omelchenko. 1992. “Curing of Epoxy Oligomers by Isocyanates.” *Polymer* 33 (18): 3858–64. https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90373-5.

Krupa, Justyna, Maria Wierzejewska, and Jan Lundell. 2023. “Experimental FTIR-MI and Theoretical Studies of Isocyanic Acid Aggregates.” *Molecules* 28 (3): 1430. https://doi.org/10.3390/molecules28031430.

Li, Bucheng, and Junping Zhang. 2016. “Durable and Self-Healing Superamphiphobic Coatings Repellent Even to Hot Liquids.” *Chemical Communications* 52 (13): 2744–47. https://doi.org/10.1039/C5CC09951J.

Li, Donghan, Lu Yu, Zhan Lu, et al. 2024. “Synthesis, Structure, Properties, and Applications of Fluorinated Polyurethane.” *Polymers* 16 (7). https://doi.org/10.3390/polym16070959.

Lorenz, O., H. Decker, and G. Rose. 1984. “NCO-prepolymere aus diisocyanaten mit unterschiedlich reaktiven NCO-gruppen.” *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 122 (1): 83–99. https://doi.org/10.1002/apmc.1984.051220110.

Luo, Shan-Guo, Hui-Min Tan, Jian-Guo Zhang, Yi-Jie Wu, Feng-Kui Pei, and Xiang-Hong Meng. 1997. “Catalytic Mechanisms of Triphenyl Bismuth, Dibutyltin Dilaurate, and Their Combination in Polyurethane-Forming Reaction.” *Journal of Applied Polymer Science* 65 (6): 1217–25. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970808)65:6%253C1217::AID-APP17%253E3.0.CO;2-Q.

Mahimwalla, Zahid, Kevin G. Yager, Jun-ichi Mamiya, Atsushi Shishido, Arri Priimagi, and Christopher J. Barrett. 2012. “Azobenzene Photomechanics: Prospects and Potential Applications.” *Polymer Bulletin* 69 (8): 967–1006. https://doi.org/10.1007/s00289-012-0792-0.

Manu, S. K., V. Sekkar, K. J. Scariah, T. L. Varghese, and S. Mathew. 2008. “Kinetics of Glycidyl Azide Polymer-Based Urethane Network Formation.” *Journal of Applied Polymer Science* 110 (2): 908–14. https://doi.org/10.1002/app.28639.

Mori, Hideharu, Chika Sada, Takuki Konno, and Koichiro Yonetake. 2011. “Synthesis and Characterization of Low-Refractive-Index Fluorinated Silsesquioxane-Based Hybrids.” *Polymer* 52 (24): 5452–63. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.047.

Mori, Sadao, and Howard G. Barth. 1999. *Size Exclusion Chromatography*. Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-662-03910-6.

Natansohn, A., P. Rochon, J. Gosselin, and S. Xie. 1992. “AZO Polymers for Reversible Optical Storage.” *MRS Online Proceedings Library* 277 (1): 57–62. https://doi.org/10.1557/PROC-277-57.

Ning, Luo, Wang De-Ning, and Ying Sheng-Kang. 1996. “Hydrogen Bonding between Urethane and Urea: Band Assignment for the Carbonyl Region of FTi.r. Spectrum.” *Polymer* 37 (14): 3045–47. https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)89403-1.

Oertel. 1994. *Polyurethane Handbook : Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*. Munich ; New York : Hanser ; Cincinnati : Hanser/Gardner [distributor]. http://archive.org/details/polyurethanehand0000unse.

Paiva, Germana Maria Santos, Luís Gustavo Teixeira Alves Duarte, Marcelo Meira Faleiros, Teresa Dib Zambon Atvars, and Maria Isabel Felisberti. 2020. “Z-E Isomerization of Azobenzene Based Amphiphilic Poly(Urethane-Urea)s: Influence on the Dynamic Mechanical Properties and the Effect of the Self-Assembly in Solution on the Isomerization Kinetics.” *European Polymer Journal* 127 (March): 109583. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109583.

Prabhakar, A., D. K. Chattopadhyay, B. Jagadeesh, and K. V. S. N. Raju. 2005. “Structural Investigations of Polypropylene Glycol (PPG) and Isophorone Diisocyanate (IPDI)-Based Polyurethane Prepolymer by 1D and 2D NMR Spectroscopy.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 43 (6): 1196–209. https://doi.org/10.1002/pola.20583.

Prisacariu, Cristina. 2011. *Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects*. Springer Vienna. https://doi.org/10.1007/978-3-7091-0514-6.

Rad, A., and M.Ardjm. 2008. “Studying on the Mechanism and Raw Materials Used to Manufacturing Polyurethane.” https://www.semanticscholar.org/paper/Studying-

on-the-mechanism-and-raw-materials-used-to-Rad-M.Ardjm/4953e9721beedaf5bf0a265657da9114c01419cd.

Rau, H. 1990. “Photoisomerization of Azobenzenes.” In *Photochemistry and Photophysics*, I. Rabek, J. F. Ed.

Ribagorda, María, and Estíbaliz Merino. 2009. “Fotoisomerización de azobencenos: movimientos moleculares a la carta.” *Anales de Química de la RSEQ* 105 (4): 290–290.

Rudlong, Autumn M., and Julie M. Goddard. 2023. “Synthesis and Characterization of Hydrophobic and Low Surface Tension Polyurethane.” *Coatings* 13 (7): 1133. https://doi.org/10.3390/coatings13071133.

Sáiz, Luciana M., Patricia A. Oyanguren, and María J. Galante. 2012. “Polyurethane–Epoxy Based Azopolymers: Influence of Chemical Structure over Photoinduced Birefringence.” *Reactive and Functional Polymers* 72 (7): 478–85. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.010.

Saunders, James Henry, and Kurt Charles Frisch. 1964. *Polyurethanes: Chemistry and Technology*. Interscience Publishers.

Scheirs. 1997. *Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications*. Wiley. https://www.wiley.com/en-us/Modern+Fluoropolymers%3A+High+Performance+Polymers+for+Diverse+Applications-p-9780471970552.

Schmidt, Donald L., Charles E. Coburn, Benjamin M. Dekoven, Gregg E. Potter, Gregory F. Meyers, and Daniel A. Fischer. 1994. “Water-Based Non-Stick Hydrophobic Coatings.” *Nature* 368 (March): 39–41. https://doi.org/10.1038/368039a0.

Sekkat, and Knoll. 2002. *Photoreactive Organic Thin Films*. https://shop.elsevier.com/books/photoreactive-organic-thin-films/sekkat/978-0-12-635490-4.

Socrates, George. 2001. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd Ed. Wiley. https://www.iberlibro.com/9780470093078/Infrared-Raman-Characteristic-Group-Frequencies-0470093072/plp.

Striegel. 2009. *Modern Size-Exclusion Liquid Chromatography: Practice of Gel Permeation and Gel Filtration Chromatography*. 2nd ed. Wiley. https://www.wiley.com/en-us/Modern+Size-Exclusion+Liquid+Chromatography%3A+Practice+of+Gel+Permeation+and+Gel+Filtration+Chromatography%2C+2nd+Edition-p-9780470442876.

Sung, Chong Sook Paik, Ian R. Gould, and Nicholas J. Turro. 1984. “Pulsed Laser Spectroscopic Study of the Photoisomerization of Azo Labels at Three Different Locations on a Polystyrene Chain.” *Macromolecules* 17 (8): 1447–51. https://doi.org/10.1021/ma00138a005.

Surivet, Françoise, Thanh My Lam, and Jean-Pierre Pascault. 1991. “Control Synthesis of Isocyanate and Alkoxy-Silane Terminated Macromers.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 29 (13): 1977–86. https://doi.org/10.1002/pola.1991.080291319.

Szycher, ed. 2012. *Szycher's Handbook of Polyurethanes*. 2nd ed. CRC Press. https://doi.org/10.1201/b12343.

Taguchi, Yoichi, Isao Shibuya, Masahiko Yasumoto, Tohru Tsuchiya, and Katsumi Yonemoto. 1990. "The Synthesis of Isocyanurates on the Trimerization of Isocyanates under High Pressure." *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 63 (12): 3486–89. https://doi.org/10.1246/bcsj.63.3486.

Uicich. 2024. *Fluorinated‐polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (F‐POSS) Functionalized Halloysite Nanotubes (HNTs) as an Antifouling Additive for Epoxy Resin*. https://doi.org/10.1002/vnl.22081.

Ulrich. 1997. *Chemistry and Technology of Isocyanates | Wiley*. https://www.wiley.com/en-us/Chemistry+and+Technology+of+Isocyanates-p-9780471963714.

Wicks, Zeno W., Frank N. Jones, S. Peter Pappas, and Douglas A. Wicks. 2007. *Organic Coatings: Science and Technology*. 1st ed. Wiley. https://doi.org/10.1002/047007907X.

Wu, Chi-San, ed. 2003. *Handbook Of Size Exclusion Chromatography And Related Techniques: Revised And Expanded*. 2nd ed. CRC Press. https://doi.org/10.1201/9780203913321.

Xu, Wen-Cong, Shaodong Sun, and Si Wu. 2019. "Photoinduced Reversible Solid-to-Liquid Transitions for Photoswitchable Materials." *Angewandte Chemie International Edition* 58 (29): 9712–40. https://doi.org/10.1002/anie.201814441.

Yager, Kevin G., and Christopher J. Barrett. 2009. "Azobenzene Polymers for Photonic Applications." In *Smart Light‐Responsive Materials*, 1st ed., edited by Yue Zhao and Tomiki Ikeda. Wiley. https://doi.org/10.1002/9780470439098.ch1.

Yang, Yajing, Shuai Huang, Yanduo Ma, et al. 2022. "Liquid and Photoliquefiable Azobenzene Derivatives for Solvent-Free Molecular Solar Thermal Fuels." *ACS Applied Materials & Interfaces* 14 (31): 35623–34. https://doi.org/10.1021/acsami.2c07870.

Yilgör, Iskender, Emel Yilgör, and Garth L. Wilkes. 2015. "Critical Parameters in Designing Segmented Polyurethanes and Their Effect on Morphology and Properties: A Comprehensive Review." *Polymer* 58 (February): A1–36. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2014.12.014.

Zhang, Yaoming, Chao Wang, Xianqiang Pei, Qihua Wang, and Tingmei Wang. 2010. "Shape Memory Polyurethanes Containing Azo Exhibiting Photoisomerization Function." *Journal of Materials Chemistry* 20 (44): 9976–81. https://doi.org/10.1039/C0JM01944E.

Zhitomirsky. 2015. *Solid‐State Solar Thermal Fuels for Heat Release Applications*. 6 (1502006). https://doi.org/10.1002/aenm.201502006.

4

DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS EPOXI – POLIURETANO



El presente capítulo aborda el desarrollo y estudio de recubrimientos híbridos epoxi-isocianato funcionalizados con grupos azobenceno y especies fluoradas. El trabajo se estructura en dos secciones principales: la Parte A se centra en el diseño experimental, la síntesis y la caracterización estructural de las redes mediante técnicas espectroscópicas y térmicas. Por su parte, la Parte B se dedica al análisis del desempeño funcional de los recubrimientos, evaluando el impacto de la incorporación de cadenas fluoradas y la fotoactividad de los cromóforos sobre las propiedades finales y la estabilidad en condiciones de exposición ambiental aceleradas.

4.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar y desarrollar recubrimientos epoxi–poliuretano modificados mediante la incorporación covalente de un azobenceno y cadenas fluoradas.
- Analizar el efecto de la radiación UV sobre las propiedades ópticas y superficiales de los recubrimientos.
- Estudiar la capacidad de autorreparación fotoinducida ante estímulos lumínicos externos.
- Evaluar los cambios fotoinducidos en la mojabilidad, rugosidad, grabado superficial reversible y resistencia a la degradación de los recubrimientos.
- Realizar un análisis comparativo de la influencia de las cadenas fluoradas en la respuesta foto-activa de los recubrimientos epoxi-poliuretano modificados con AZO, respecto a los sistemas análogos no fluorados.

PARTE A: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE LAS REDES

4.2 INTRODUCCIÓN

4.2.1 FORMACIÓN DE REDES EPOXI-ISOCIANATO

La reacción entre resinas diepoxi y diisocianato constituye una vía versátil para la obtención de redes poliméricas, particularmente relevantes en aplicaciones de recubrimientos. En estos sistemas, la interacción entre los grupos epoxi e isocianato no conduce a un único producto sino que sigue rutas competitivas que dependen de la temperatura, la estequiometría y el catalizador (Kadurina et al. 1986; Han et al. 1993). Como se observa en la Fig. 4.1, una de las rutas principales es la formación directa de oxazolidonas, donde el grupo isocianato reacciona con el anillo epoxi, produciendo su apertura y posterior ciclación para dar lugar a un anillo heterocíclico de cinco miembros incorporado a la red polimérica. Este mecanismo conduce a la generación de nodos rígidos que actúan como puntos de entrecruzamiento, favoreciendo la formación de una red tridimensional (Matějka et al. 1983; Pokropski y Balas 2003). Sin embargo, en presencia de aminas terciarias, el grupo isocianato también puede sufrir trimerización, formando estructuras isocianurato (Uribe y Hodd 1984; Senger et al. 1989; Bakry et al. 2016). Galante et al. demostraron que estas especies pueden reaccionar posteriormente con grupos epoxi, dando lugar a la formación de estructuras de oxazolidona adicionales. De este modo, la trimerización del isocianato actúa como una ruta intermedia fundamental para el entrecruzamiento. Por un lado, los grupos isocianato remanentes reaccionan directamente con los anillos epoxídicos para formar estructuras de oxazolidona. Por otro lado, la presencia de anillos de isocianurato, formados por la auto-adición de tres grupos isocianato, funciona como nodos de alta funcionalidad que vinculan múltiples cadenas epoxídicas a la arquitectura del poliuretano. Estas interacciones químicas aseguran la integración covalente de ambos sistemas,

consolidando los puntos de entrecruzamiento definitivos de la red híbrida (Iwakura et al. 1968; Galante y Williams 1995).

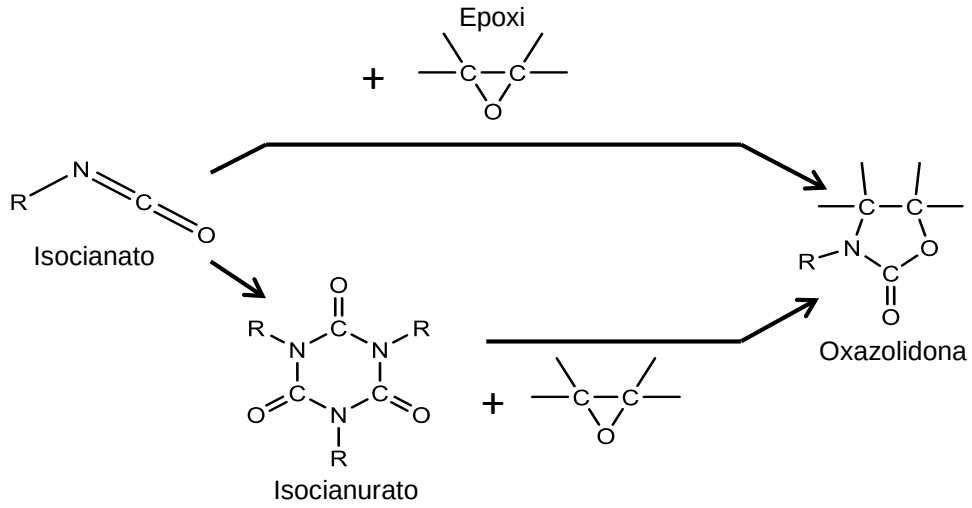


Fig. 4.1 Principales reacciones que tienen lugar en un sistema epoxi/isocianato/amina terciaria.

La competencia entre la formación directa de oxazolidonas y la generación de isocianuratos depende fuertemente de las condiciones térmicas y catalíticas. A temperaturas elevadas predomina la reacción entre los grupos epoxi e isocianato, mientras que a temperaturas moderadas se favorecen las reacciones de auto-condensación del isocianato (Uribe y Hodd 1984; Kadurina et al. 1992; Despres et al. 2006). Por otro lado, se ha reportado que a temperaturas superiores a 180 °C pueden activarse reacciones de homopolimerización de epoxi, que conducen a la formación de estructuras poliméricas adicionales y modifican la estructura final de la red (T. F. Saunders et al. 1967; Ashida y Frisch 1972; Galante y Williams 1995). El equilibrio de estos procesos determina el grado de entrecruzamiento, la rigidez estructural y, en consecuencia, las propiedades térmicas y mecánicas del material obtenido.

Desde el punto de vista catalítico, las aminas terciarias juegan un rol fundamental en la activación de la reacción diepoxi-diisocianato. Se ha propuesto que el mecanismo catalítico involucra la formación inicial de una molécula neutra, pero que presenta cargas positivas y negativas simultáneas en diferentes átomos (*zwitterion*) entre la amina y el

grupo epoxi, generando un anión alcóxido altamente reactivo, que promueve las reacciones posteriores con los grupos isocianato (Matějka et al. 1983; Mizuya et al. 1991; Han et al. 1993; Pusztai et al. 2006). Dentro de estos catalizadores, estudios cinéticos y espectroscópicos han demostrado que la bencildimetilamina (BDMA) puede catalizar simultáneamente la formación de oxazolidonas y otras reacciones asociadas al grupo isocianato, dependiendo de la temperatura y de la concentración empleada (Han et al. 1993; Galante y Williams 1995).

Por otro lado, las aminas terciarias también pueden promover la homopolimerización aniónica de epoxi, aunque se ha reportado que presentan ciertas limitaciones cinéticas, tales como velocidades de reacción relativamente bajas, períodos de inducción prolongados y la formación de cadenas primarias cortas debido a reacciones de transferencia de cadena (Rozenberg 1986; Han et al. 1993). En contraste, las aminas heterocíclicas, particularmente derivadas de piridina e imidazol, han sido ampliamente reportadas como catalizadores más eficientes para este proceso, permitiendo alcanzar velocidades de polimerización superiores y generar cadenas primarias más largas debido a su elevada actividad catalítica (Farkas y Strohm 1968; Ricciardi et al. 1982; Heise y Martin 1989; Edinger et al. 2024).

En este contexto, esta reactividad moderada de la BDMA en la homopolimerización resulta ventajosa, ya que permite favorecer selectivamente la reacción epoxi-isocianato, facilitando un control más preciso sobre la estructura final de la red polimérica.

4.2.2 SISTEMAS BASADOS EN DGEBA

Las resinas epoxi se destacan en el ámbito industrial y académico por su capacidad para consolidar redes termorrígidas mediante diversas rutas de curado, siendo las reacciones estequiométricas con aminas o anhídridos las más extensamente empleadas (Bhatnagar 1993; Shirude et al. 2017). Estas rutas constituyen los

denominados sistemas epoxi convencionales, base de una vasta gama de aplicaciones estructurales y de protección, gracias a su comprobada estabilidad y resistencia química (Williams Roberto J. 2013; Kouser et al. 2025).

Dentro de la amplia oferta de resinas comerciales el diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) se posiciona como el estándar industrial predominante. Su elección para este trabajo se fundamenta en su excelente procesabilidad, costo competitivo y, fundamentalmente, en su capacidad para generar polímeros entrecruzados que presentan un equilibrio óptimo entre rigidez mecánica y estabilidad térmica (May 1988; J. Saleh et al. 2011; Bajpai et al. 2021; Paul y Varghese 2025).

A diferencia de los sistemas convencionales, el presente trabajo se enfoca en la formación de redes mediante la reacción híbrida de epoxi e isocianato. No obstante, dado que gran parte de los estudios fundamentales de reactividad y desempeño se han realizado sobre matrices convencionales de DGEBA, el uso de esta resina en formulaciones epoxi-isocianato permite establecer comparaciones directas con la literatura y aprovechar su versatilidad para validar la incorporación de nuevos grupos funcionales (Kwak et al. 2000; Gupta et al. 2005; Kumar et al. 2018).

4.2.3 *Funcionalización de recubrimientos epoxi-isocianato*

La optimización de propiedades en recubrimientos poliméricos se basa en una selección específica de grupos funcionales y una síntesis controlada que permita modular la interfase entre el material y su entorno. Esto permite introducir cambios críticos en propiedades como la adhesión, la mojabilidad y la resistencia al desgaste o la corrosión mediante la estructura química de la superficie (Zarras et al. 2016). En este sentido, el desempeño frente a estímulos físicos se ha potenciado mediante el control de la topografía y el refuerzo de la matriz. Estrategias que incluyen desde el uso de moldes para generar microestructuras superficiales hasta la adición de nanotubos de carbono o

aditivos antiestáticos han permitido obtener superficies con rugosidad diseñada y una alta resistencia al rayado y la abrasión (Mehnert et al. 2001; Sangermano 2010; Diblíková et al. 2015).

En este marco de diseño superficial, la incorporación de cromóforos de azobenceno permite un control preciso de las propiedades ópticas y mecánicas a través de su fotoisomerización reversible *cis-trans* (El Halabieh et al. 2004; Yager y Barrett 2009; H. Yu 2014). Un aspecto fundamental de esta funcionalización es su impacto en la morfología interfacial. Autores como Wang y Sáiz demostraron que la irradiación lumínica puede inducir la formación de patrones de relieve superficial (SRG), lo que se traduce en cambios controlados de la rugosidad, la mojabilidad y la fricción superficial (X. Wang et al. 1998; Sáiz et al. 2015). Aunque estos fenómenos de microestructuración han sido documentados en sistemas acrílicos o epoxi convencionales, su aplicación en redes híbridas epoxi-isocianato representa un campo de estudio emergente que busca combinar la robustez mecánica de estas redes con la respuesta inteligente del cromóforo.

En cuanto a la mejora de las propiedades superficiales como fricción, mojabilidad, conductividad térmica, la introducción de especies fluoradas ha sido una de las estrategias más extendidas, evolucionando a través de dos líneas principales. Por un lado, el enfoque molecular tradicional se ha basado en la incorporación de segmentos oligoméricos o cadenas fluoradas directamente en la estructura del polímero. Como ya fue explicado en la Introducción, esta metodología aprovecha la baja polarizabilidad y la elevada energía del enlace C–F para reducir de manera intrínseca la energía libre superficial, lo que impone un comportamiento de baja adhesión tanto hacia moléculas polares como no polares (Peng 2019), mejora simultáneamente las propiedades dieléctricas (Penoff et al. 2012; J. Li et al. 2022) y la estabilidad térmica del material (Ge et al. 2011; Fan et al. 2023). Gracias a estas características, se han desarrollado recubrimientos protectores con propiedades de hidrofobicidad, resistencia a la corrosión

y efectos *anti-graffiti* o *anti-fouling*, fundamentales en aplicaciones que van desde la protección de edificios hasta dispositivos biomédicos (Améduri 2020b; Lv y Cheng 2021).

Por otro lado, con el auge de la nanotecnología, ha surgido un enfoque centrado en la adición de nanopartículas funcionalizadas con flúor o el desarrollo de nanocompuestos avanzados. Estas estrategias han permitido diseñar materiales tales como nanogeneradores piezoeléctricos y triboeléctricos de alta eficiencia (Améduri 2020b; Y. Chen et al. 2023), así como sistemas de remediación ambiental basados en nanopartículas de fluoropolímeros con alta afinidad selectiva hacia contaminantes (Améduri 2023).

En este estudio, se aplica el enfoque de funcionalización molecular a la estructura híbrida epoxi-isocianato. No obstante, si bien existen numerosas estrategias de funcionalización en sistemas epoxi y derivados de isocianato por separado, la funcionalización de recubrimientos epoxi–isocianato con grupos fotoactivos y fluorados ha sido poco explorada en la literatura, lo que abre una importante oportunidad para el desarrollo de este tipo de materiales con propiedades dinámicas y superficiales fotoconmutables.

Dado que el diseño de estos recubrimientos busca modular propiedades interfaciales específicas, su caracterización no puede limitarse al volumen del material, lo que otorga especial relevancia al fenómeno de enriquecimiento superficial. Este proceso, impulsado termodinámicamente, ocurre cuando los segmentos de baja energía, como las cadenas fluoradas, migran hacia la interfase aire-polímero durante el curado para minimizar la energía libre del sistema. Para cuantificar el flúor realmente disponible en la superficie, resulta esencial el empleo de la Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS). A diferencia de técnicas convencionales como el FTIR, que analizan micrones de profundidad, el XPS se restringe a los primeros nanómetros del material debido a la

limitada profundidad de escape de los fotoelectrones (Skoog et al. 2018). Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico, donde la irradiación con rayos X provoca la emisión de electrones desde los niveles internos de los átomos. Dado que cada elemento posee energías de enlace características, el análisis de las regiones de niveles como C1s, O1s, N1s y F1s actúa como una huella química que permite identificar los elementos presentes y su entorno. Así, el XPS proporciona el marco necesario para comprender la estructura química superficial que condiciona la rugosidad, la mojabilidad y la funcionalidad del AZO.

En el presente capítulo se desarrollan recubrimientos termorrígidos basados en sistemas epoxi–isocianato, empleando DGEBA como resina epoxi, IPDI como agente reactivo y BDMA como catalizador. Con el objetivo de incorporar funcionalidades adicionales, las formulaciones se preparan a partir de los precursores poliméricos previamente sintetizados en el capítulo 3, los cuales contienen los grupos azobenceno y las especies fluoradas covalentemente enlazados. Esta estrategia se orienta a la obtención de redes con capacidad foto-responsiva, cuya estructura química y estabilidad térmica son fundamentales para el desempeño final del material. En consecuencia, en esta primera etapa (Parte A) se aborda la síntesis y la caracterización química, estructural y térmica de las redes obtenidas, sentando las bases para el estudio de sus propiedades superficiales y dinámicas que se discutirán posteriormente en la Parte B.

4.3 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS EPOXI-POLIURETANO (EPU Y EPUF)

4.3.1 MATERIALES

Para la preparación de los recubrimientos epoxi-poliuretano, se emplearon los precursores poliuretánicos sintetizados en el capítulo 3 mediante la estrategia ES2 y relación estequiométrica r = 1 (PU y PUF), la cual fue seleccionada previamente por su

mayor selectividad y eficiencia en la formación de especies funcionales. Como matriz epóxica se utilizó una resina diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Aldrich) con un peso equivalente epoxi de 174 g eq^{-1}. La reacción entre los grupos epoxi y NCO se llevó a cabo mediante la adición de diisocianato de isoforona (IPDI, Aldrich, 98%). Como catalizador se hizo uso de bencildimetilamina (BDMA, Aldrich).

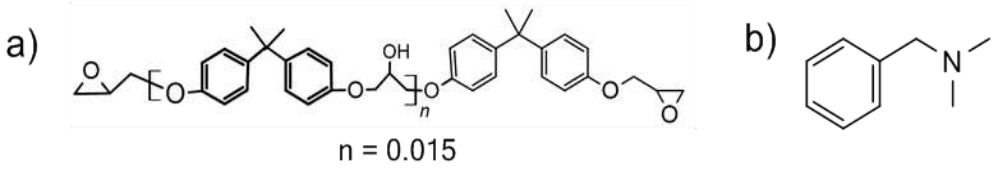


Fig. 4.2 Esquema de las estructuras químicas de: a) diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) y b) bencildimetilamina (BDMA).

4.3.2 SÍNTESIS DE RECUBRIMIENTOS

Los polímeros entrecruzados se prepararon mediante la disolución de DGEBA, IPDI, el precursor poliuretánico correspondiente (PU o PUF) y el catalizador BDMA en tetrahidrofurano (THF). La cantidad de catalizador se fijó en una proporción de 0.01 eq BDMA/eq NCO total. La formulación de las mezclas se ajustó a una relación estequiométrica r = eq NCO / eq E = 1 con 10 % p/p de la formulación final en AZO. En este cálculo, el contenido de equivalentes de NCO se consideró como la suma teórica de los grupos isocianato provenientes tanto del IPDI añadido como de los NCO remanentes presentes en los precursores. La Fig. 4.3 muestra las reacciones de formación de EPU y EPUF.

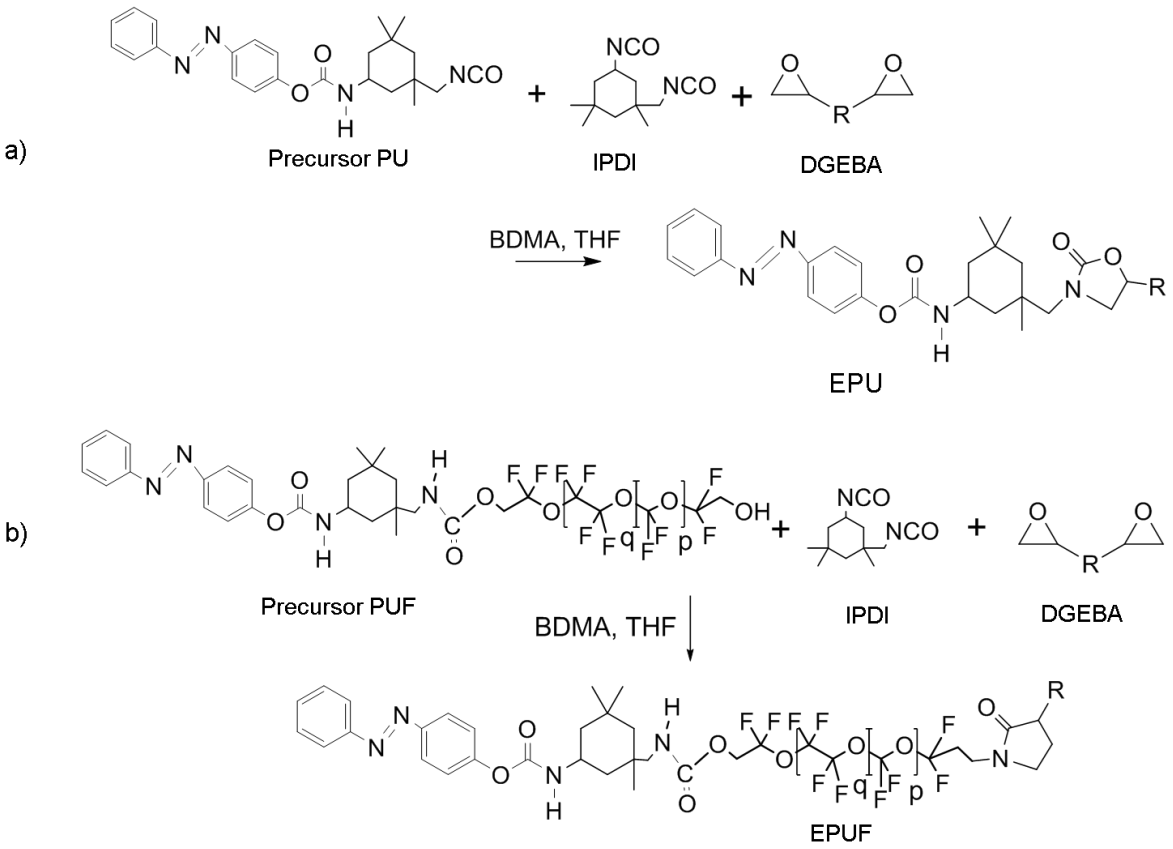


Fig. 4.3 Esquema de las reacciones de formación de a) EPU y b) EPUF

Las mezclas reactivas se aplicaron mediante aerografía sobre diversos sustratos: placas de aluminio de 1 mm de espesor, celdas de KBr y portaobjetos de vidrio, según los requerimientos de cada técnica de caracterización. El proceso de curado para obtener redes epoxi-poliuretano se realizó en estufa siguiendo un ciclo térmico de dos etapas: 100 °C durante 1 h, seguido de una etapa de post-curado a 180 °C durante 2 h.

El espesor de los recubrimientos se determinó mediante perfilometría, midiendo la profundidad de una incisión realizada mecánicamente hasta alcanzar el sustrato. Para asegurar la representatividad de los datos, se analizaron tres réplicas pertenecientes a un mismo lote de producción, calculando el valor promedio y su desviación estándar (Tabla 4.1). La determinación precisa de este parámetro resultó fundamental para establecer el marco de referencia de las caracterizaciones posteriores. Conocer el espesor permite delimitar el alcance de los diversos ensayos realizados, asegurando

que las señales o propiedades obtenidas correspondan efectivamente a la superficie del recubrimiento, evitando así posibles contribuciones provenientes del sustrato.

Tabla 4.1 Espesor de los recubrimientos EPU y EPUF (µm).

	EPU	EPUF
	26.7	39.1
	28.5	35.9
	31.0	35.4
Promedio	29 ± 2	37 ± 2

4.4 CARACTERIZACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS EPU Y EPUF

Con el propósito de caracterizar la estructura molecular de los recubrimientos obtenidos, se llevó a cabo un estudio químico mediante el empleo de tres técnicas complementarias. Se utilizó espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) para identificar los grupos funcionales presentes y monitorear las reacciones de curado epoxi-poliuretano. Por su parte, la cromatografía de exclusión molecular (SEC) se aplicó sobre los extractos de las muestras en THF para detectar la presencia de especies no integradas covalentemente a la red polimérica. Finalmente, se empleó espectroscopía XPS para determinar la composición elemental en los primeros nanómetros del material y analizar el comportamiento del flúor en la superficie.

Complementariamente al análisis químico, se evaluó la estabilidad y la respuesta térmica de los sistemas, dado que el desempeño de un polímero entrecruzado depende estrechamente de su comportamiento frente a variaciones de temperatura. Para ello, se emplearon de manera conjunta la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y la termogravimetría (TGA). El estudio de la Tg por medio de DSC permitió caracterizar la movilidad segmentaria de las cadenas dentro de la red entrecruzada. Este parámetro es fundamental para definir el estado físico del material (vítreo o gomoso) a la

temperatura de uso. Asimismo, mediante TGA se determinaron las temperaturas de descomposición de las redes y la influencia de la incorporación del componente fluorado en la estabilidad térmica global. La combinación de ambos ensayos permite establecer el rango operativo de los sistemas EPU y EPUF, así como comprender cómo la estructura molecular y la presencia de átomos de flúor condicionan la rigidez y la resistencia térmica del material final.

4.4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL DE LOS RECUBRIMIENTOS

Las muestras de los recubrimientos EPU y EPUF se analizaron depositadas sobre KBr por FTIR (región MIR, modo transmisión). En ambos casos, los espectros presentados en la Fig. 4.4 a) muestran la desaparición de las bandas en 2263 cm^{-1} y 915 cm^{-1}, asignadas a las vibraciones de estiramiento de los grupos NCO y epoxi, respectivamente.

La Fig. 4.4 b y c) muestra una ampliación de la región del carbonilo, en la cual el desdoblamiento de las señales mediante la deconvolución de los picos permite identificar principalmente las bandas centradas en torno a 1720 cm^{-1} y 1765 cm^{-1}. De acuerdo con la literatura y los resultados del capítulo 3, la banda a 1720 cm^{-1} podría asociarse a la presencia de estructuras de isocianurato, aunque no se descarta la contribución de grupos uretano con interacciones por puente de hidrógeno (Kadurina et al. 1992; Sáiz et al. 2012). Por otro lado, la señal a 1765 cm^{-1} es compatible con la formación de anillos de oxazolidona, producto deseado de la reacción NCO-epoxi bajo las condiciones de curado empleadas (Uribe y Hodd 1984; Senger et al. 1989; Han et al. 1993). La ausencia de señales residuales de los reactivos de partida evidencia la conversión completa durante la formación del polímero entrecruzado.

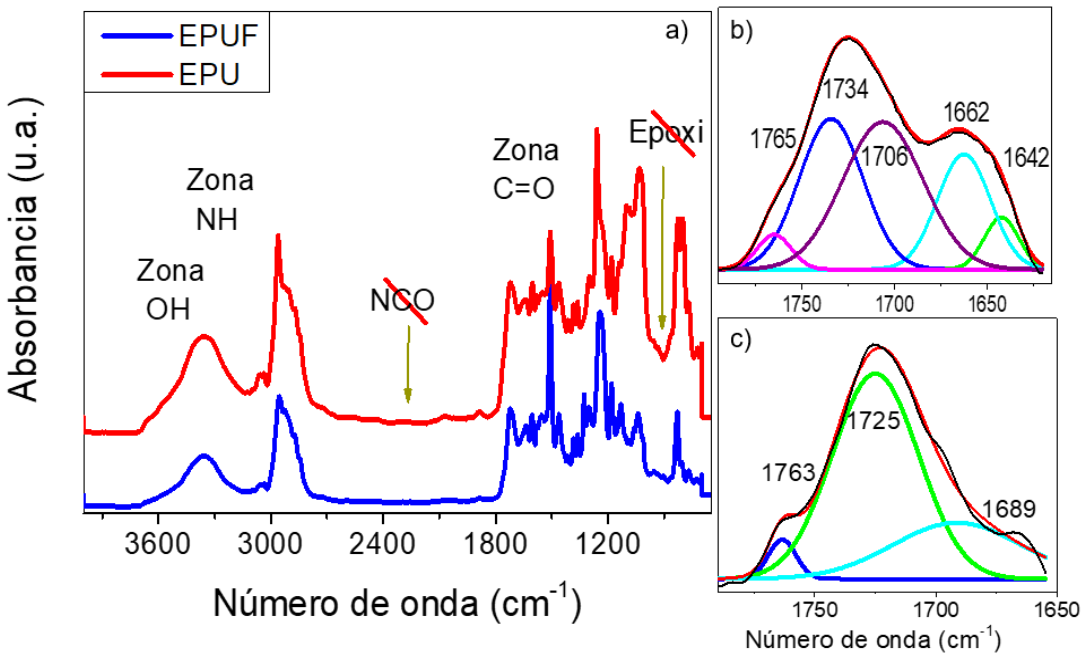


Fig. 4.4 a) Espectros FTIR en la región media de las dos redes, EPU y EPUF. Ampliación de los espectros en la región de carbonilo de b) EPU y c) EPUF.

Para evaluar la incorporación del cromóforo unido covalentemente a la red, se realizaron ensayos de extracción sumergiendo muestras de EPU y EPUF en THF durante 24 h. El análisis por SEC de los extractos resultantes tuvo como objetivo identificar fracciones solubles. Estas fracciones comprenden todas aquellas especies que no se incorporaron mediante enlaces químicos a la red tridimensional durante el curado, tales como monómeros residuales, oligómeros o cadenas lineales que carecen de puntos de entrecruzamiento con la matriz, y por lo tanto pueden ser removidos por la acción del solvente.

En la Fig. 4.5 se presentan los cromatogramas de SEC correspondientes a los extractos de las muestras EPU y EPUF. Como referencia, se incluye el perfil de elución del IPDI puro (curva verde) y del AZO puro (curva negra). El AZO exhibe un pico intenso y angosto con un tiempo de retención de 18.7 min, identificado según el ensayo de SEC del capítulo 3. Al comparar los perfiles de los extractos, se observa la ausencia total de señales en dicho tiempo de retención, lo que confirma que no permanece cromóforo sin

reaccionar dentro de la matriz tras el proceso de curado. No obstante, la ausencia de este pico de AZO libre no excluye la presencia de especies solubles en las que el cromóforo forme parte de oligómeros funcionalizados.

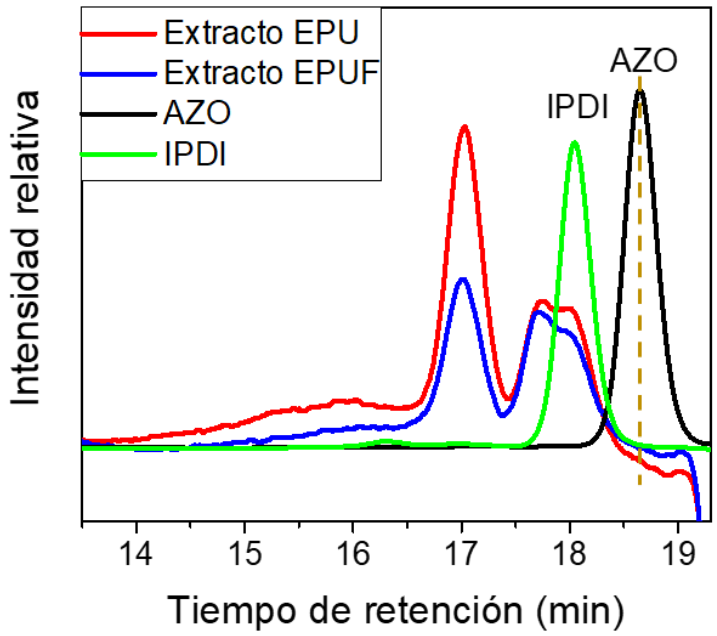


Fig. 4.5 Espectros de cromatografía SEC de AZO, IPDI y extractos de EPU y EPUF.

Con el fin de determinar la composición elemental superficial y analizar la distribución del componente fluorado, se realizaron estudios de XPS en las muestras EPU y EPUF. Debido a que esta técnica posee una profundidad de análisis característica sujeta a los primeros nanómetros de la superficie, resulta idónea para evaluar fenómenos de segregación y enriquecimiento de especies químicas en la interfase aire-polímero.

Durante el registro de la muestra EPUF, se detectó una disminución progresiva en la intensidad de la señal correspondiente al nivel F1s en barridos sucesivos de la misma región. Este fenómeno de degradación se atribuye al daño inducido por la radiación de rayos X, la cual es una radiación de naturaleza ionizante que posee energía y frecuencia significativamente superiores a las de la radiación UV empleada en los estudios de foto-respuesta de este trabajo. De acuerdo con lo reportado por diversos autores, este tipo

de radiación de alta energía es capaz de desencadenar procesos de de-fluoración mediante la ruptura de enlaces C-F. Específicamente, Mandal et al. describieron que la formación de radicales libres y el consecuente entrecruzamiento de cadenas inducido por la exposición a rayos X alteran la señal de los átomos de flúor F (Wagner et al. 2000; Duca et al. 1998; Mandal et al. 2012), lo que hace indispensable el empleo de métodos de extrapolación para obtener una cuantificación composicional representativa.

En la muestra EPUF se identificaron señales de F, N, C y O, mientras que en EPU únicamente se detectaron N, C y O (con trazas de Na como impureza en ambos casos). La presencia de la región F1s en EPUF permitió evaluar la localización superficial del componente fluorado. Para analizar la variación composicional en profundidad, las muestras fueron sometidas a decapado mediante bombardeo con iones de argón (Ar^+), siguiendo el procedimiento descripto en el capítulo de Técnicas. La Tabla 4.2 resume los porcentajes atómicos obtenidos para las muestras EPU, EPUF-s (superficial) y EPUF-b (interior).

Tabla 4.2 Composición de los recubrimientos por medio de XPS (%At).

Elemento	EPU	EPUF-s	EPUF-b
F	-	28.90	5.43
N	0.88	1.89	2.66
C	75.83	39.61	81.66
O	22.52	28.70	9.53
Na	0.77	0.91	0.72

Se compararon los valores de porcentaje atómico de flúor en superficie y en el interior con el contenido global, calculado en 4.5 %At según la estequiometría de los reactivos incorporados en la síntesis. En la superficie (EPUF-s), el contenido de flúor fue de 28.90 %At, lo que representa un factor de enriquecimiento de aproximadamente 6.4 veces respecto al valor global. En el interior del material (EPUF-b), tras el bombardeo iónico, el porcentaje de flúor descendió drásticamente a 5.43 %At, correspondiente a un factor

de enriquecimiento de aproximadamente 1.2 y aproximándose al valor promedio esperado para la masa del material.

Este marcado gradiente de concentración sugiere una migración espontánea de los segmentos fluorados hacia la interfase aire-polímero. Este comportamiento ha sido descripto por Cao et al. como una respuesta del sistema para minimizar su energía libre superficial: los segmentos de baja energía superficial (fluorados) se orientan preferencialmente hacia el exterior del polímero. La extensión de este enriquecimiento depende de la movilidad de los segmentos fluorados: mientras que cadenas laterales cortas pueden verse parcialmente restringidas por el entrelazamiento de la cadena principal, cadenas laterales más largas, como las del diol fluorado, presentan mayor libertad conformacional y favorecen una mayor acumulación de flúor en la superficie del recubrimiento (J. Cao et al. 2023).

La marcada diferencia entre el contenido de flúor en EPUF-s y en EPUF-b confirma que este elemento no se distribuye de manera uniforme, sino que se concentra en una delgada capa externa del recubrimiento. En este sentido, dado que la cantidad total de flúor en la formulación es constante, es de esperar que en las zonas más profundas (no analizadas en este ensayo), la concentración sea incluso inferior al promedio para compensar el enriquecimiento observado en la interfase. Este comportamiento es consistente con la migración espontánea de segmentos fluorados hacia la superficie para minimizar la energía libre (Miccio et al. 2010; Penoff et al. 2012; Yang Li et al. 2010; J. Cao et al. 2023), fenómeno que se representa esquemáticamente en la Fig. 4.6, donde se ilustra en un corte transversal de los recubrimientos, el gradiente de concentración y el consecuente enriquecimiento en flúor.

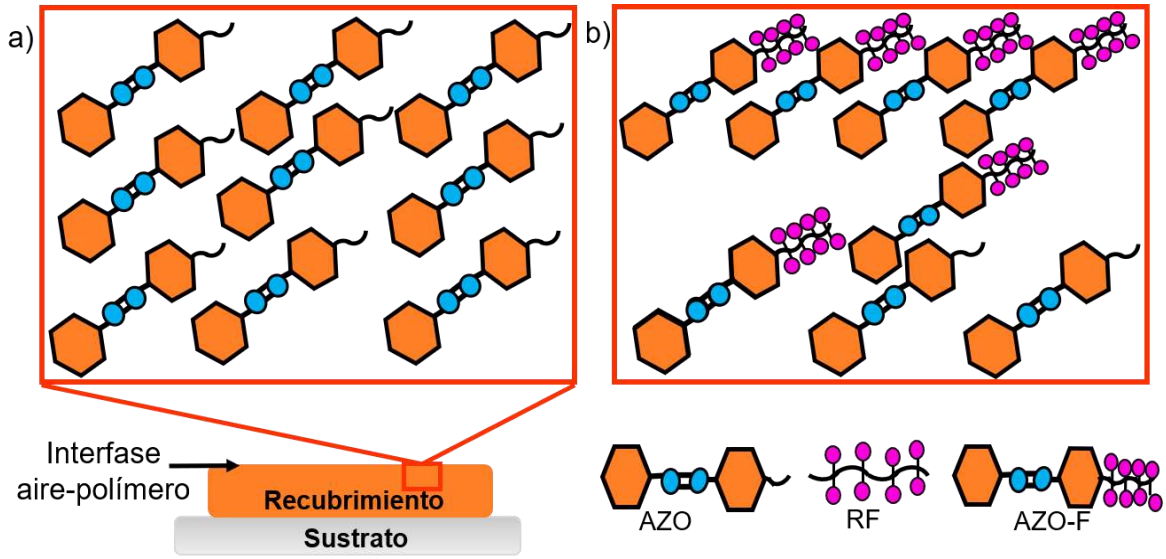


Fig. 4.6 Esquema de la superficie del recubrimiento: a) EPU b) EPUF.

4.4.2 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA

Para completar la caracterización de los recubrimientos se evaluó su comportamiento térmico mediante DSC, empleando una velocidad de calentamiento de 10 °C min^{-1} y el recubrimiento raspado de la superficie. A partir de estos ensayos se determinaron las Tg de ambos sistemas, obteniéndose valores de 126 °C para EPU y 129 °C para EPUF. Resulta interesante destacar que, a pesar de las diferencias en la composición química, ambos sistemas presentan valores de Tg similares. Desde un punto de vista estructural, se esperaría que la incorporación de segmentos fluorados incrementara la Tg debido a la fuerte polaridad de los enlaces C-F y al aumento de las interacciones dipolo-dipolo entre cadenas que restringe su movilidad. Sin embargo, en estos sistemas, dicho efecto podría verse compensado por dos factores contrapuestos: por un lado, la naturaleza flexible de la cadena que porta los grupos fluorados, cuyo esqueleto contiene enlaces éter altamente flexibles y con bajas barreras de rotación, la cual aporta una mayor movilidad segmentaria a la red; y por otro, la baja proporción relativa de flúor respecto a la matriz global. La competencia entre la rigidez inducida por las interacciones del flúor

y la flexibilidad introducida por la cadena resulta en el balance observado, manteniendo la transición vítrea en valores prácticamente equivalentes a los del sistema sin modificar.

De acuerdo con la clasificación general de polímeros entrecruzados presentada en la Introducción de la tesis, los valores obtenidos se ubican dentro del rango de Tg intermedia (≈ 80–150 °C), característico de materiales utilizados en adhesivos estructurales y matrices poliméricas con requerimientos mecánicos moderados a elevados. En sistemas termorrígidos, la formación de estructuras altamente entrecruzadas restringe la movilidad segmentaria de las cadenas poliméricas, requiriendo mayores temperaturas para inducir la transición del estado vítreo al estado gomoso. En concordancia con estos resultados, diversos estudios han reportado que los sistemas híbridos epoxi–poliuretano presentan mayor rigidez, resistencia al desgaste y estabilidad térmica en comparación con otros materiales entrecruzados (Ali et al., 2020; Ozimek y Pielichowski, 2021).

La estabilidad térmica de los recubrimientos se evaluó mediante TGA. En la Fig. 4.7 a) se presentan las curvas de pérdida de masa (líneas llenas) y sus respectivas derivadas (DTG, líneas punteadas), donde se evidencia un comportamiento multietapa de pérdida de masa. En ambos casos, la degradación principal ocurre en el intervalo de 250-400 °C, donde se registra el evento más pronunciado en las curvas DTG, con un pico de máxima velocidad de pérdida de masa centrado en los 315 °C. Sin embargo, al comparar ambos sistemas a bajas temperaturas (Fig. 4.7 b), se observa que el inicio de la degradación en EPUF ocurre a temperaturas levemente inferiores respecto a EPU (T_{onset} = 260 vs. 265 °C). Mientras que la mayor diferencia ocurre hacia el final del ensayo (700 °C), donde el sistema fluorado forma un residuo carbonoso significativamente mayor (44 %) en comparación con el sistema EPU (30 %).

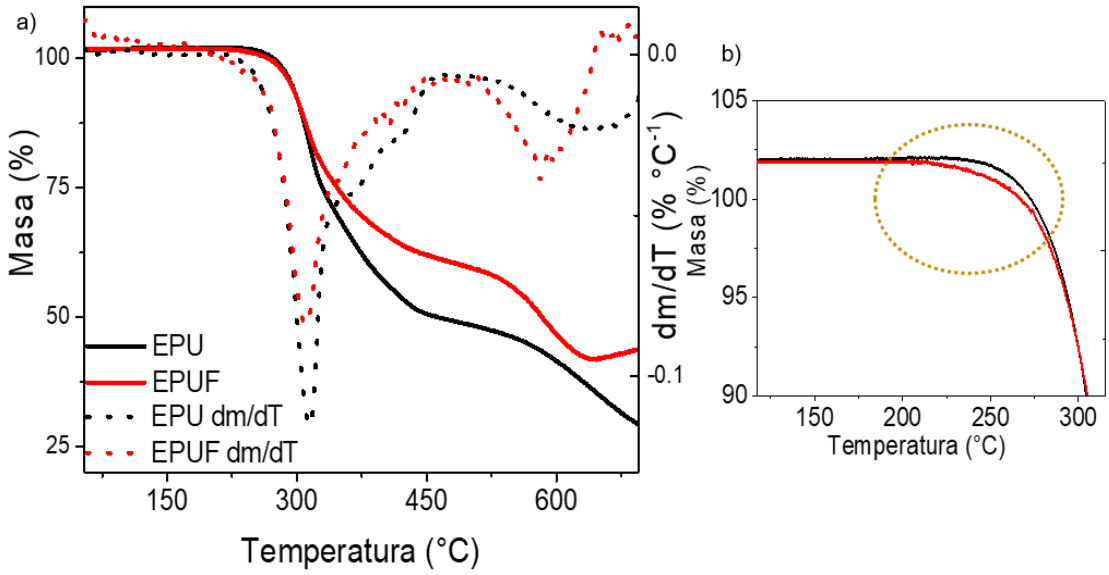


Fig. 4.7 a) Termogramas de EPU y EPUF (TGA) pérdida de masa y sus derivadas (DTG). b) Ampliación de TGA hasta 300 °C.

De acuerdo con lo reportado por Camino y Costa y Chattopadhyay y Webster, en sistemas poliméricos híbridos poliuretánicos, la descomposición suele iniciarse con la termólisis de los grupos uretano (entre 200 y 300 °C), dada su menor estabilidad frente a la estructura aromática de la resina (Camino y Costa 1988; Chattopadhyay y Webster 2009). Por lo tanto, el evento principal observado podría asociarse a una secuencia que comienza con la ruptura de los enlaces uretano y la unidad azobencénica, seguida por la degradación de los segmentos aromáticos de la resina hacia los 400 °C (Jiao et al. 2013). Finalmente, el mayor residuo en EPUF sugiere que el flúor promueve mecanismos de ciclización y formación de una barrera carbonosa que limita la difusión de gases volátiles, incrementando la masa remanente a altas temperaturas (Améduri 2020b). Al respecto, Hougham et al. y Morgan y Wilkie describieron que los polímeros que contienen flúor tienden a generar residuos carbonosos más estables, debido tanto a la fortaleza del enlace C–F como a la promoción de estructuras más densas y menos reactivas (Morgan y Wilkie 2007; Hougham et al. 2002).

PARTE B: EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES SUPERFICIALES CON FOTORESPUESTA

Una vez establecida la composición química y la estabilidad térmica de las redes modificadas en la Parte A, esta Sección se centra en evaluar cómo la organización superficial de los segmentos fluorados y la presencia de los cromóforos AZO condicionan las propiedades funcionales de los recubrimientos.

4.5 INTRODUCCIÓN

4.5.1 MOJABILIDAD Y TOPOGRAFÍA SUPERFICIAL

La caracterización superficial resulta clave para comprender el desempeño de los recubrimientos desarrollados, particularmente cuando coexisten segmentos fluorados y unidades azobencénicas capaces de responder a estímulos externos. Este enfoque permite comprender la transición desde una superficie pasiva hacia un sistema funcional capaz de modificar sus propiedades en tiempo real.

La mojabilidad depende de las interacciones moleculares en la interfase sólido-líquido y está gobernada por la química, la rugosidad y morfología de la superficie. Se evalúa mediante el ángulo de contacto, parámetro que refleja el equilibrio entre las tensiones interfaciales sólido-líquido, sólido-aire y líquido-aire. Desde el punto de vista químico, en superficies idealmente lisas, ángulos bajos se asocian a elevada energía superficial e hidrofilicidad, mientras que valores altos de ángulos indican carácter hidrofóbico (Good 1992; Bennett 1992; Rupp et al. 2006). La presencia de grupos funcionales capaces de formar puentes de hidrógeno, especialmente grupos oxigenados, incrementa la energía superficial y reduce el ángulo de contacto (Slepickova Kasalkova et al. 2015; J. Zhang et al. 2023).

Por otro lado, el diseño de la composición química de las superficies permite introducir funcionalidades capaces de inducir cambios controlados en la mojabilidad. En sistemas con azobenceno, la fotoisomerización *trans-cis* modifica la orientación molecular y la polaridad superficial, generando variaciones reversibles del ángulo de contacto (S. Wang et al. 2007; Pei et al. 2011; Radüge et al. 2003). En contraste, los segmentos fluorados disminuyen la energía superficial debido a la baja polarizabilidad del enlace C-F y a la debilidad de las interacciones agua-superficie, y tienden a enriquecerse en la interfase aire-polímero incluso a bajos contenidos de flúor (Miccio et al. 2010; Penoff et al. 2012; J. Cao et al. 2023; J. Zhang et al. 2023). En consecuencia, podría esperarse que la presencia de flúor incremente el carácter hidrofóbico inicial del recubrimiento y modifique la magnitud de los cambios de mojabilidad inducidos por los *grupos azo*.

Además de la química, la topografía influye significativamente en la mojabilidad fenómeno ilustrado por la superhidrofobicidad de la hoja de loto. Los modelos clásicos de Wenzel y Cassie-Baxter describen el efecto de la rugosidad sobre el estado de mojado. El primero considera un mojado completo de la superficie rugosa, en el cual la rugosidad intensifica el carácter intrínseco del material, mientras que el segundo describe un estado de mojado parcial, donde el líquido reposa sobre una superficie compuesta de sólido y aire, dando lugar a ángulos de contacto elevados (Wenzel 1936; Cassie y Baxter 1944). En la hoja de loto, esta propiedad surge de una estructura de doble escala (micro y nano) que estabiliza el estado de Cassie-Baxter, impidiendo que el líquido penetre en las rugosidades (J. Guo 2020; Y. Yu et al. 2007). No obstante, si esta arquitectura se ve comprometida, se produce una transición hacia el modelo de Wenzel, provocando una caída drástica en el ángulo de contacto (Yamamoto et al. 2015). En consecuencia, pequeñas variaciones topográficas pueden intensificar tanto la hidrofobicidad como la hidrofilicidad de una superficie (Slepickova Kasalkova et al. 2015; Marmur 2003).

La rugosidad describe las variaciones de altura presentes en la superficie respecto a una línea media o plano de referencia. Puede evaluarse mediante técnicas como perfilometría, microscopía de fuerza atómica (AFM) o microscopía óptica 3D (Duparre y Notni 1999). Dentro de la perfilometría pueden distinguirse modalidades unidimensionales (1D) y bidimensionales (2D). La perfilometría 1D registra el perfil de alturas a lo largo de una única línea de barrido y permite obtener parámetros como la rugosidad aritmética promedio (RA), uno de los parámetros más empleados para describir la rugosidad. En cambio, la 2D adquiere múltiples líneas para reconstruir un mapa de área, posibilitando una descripción espacial de la topografía. Por su parte, las técnicas ópticas 3D generan mapas topográficos sin contacto, con diferentes alcances instrumentales (Bennett 1992; Gujrati et al. 2018). En este trabajo se empleó la perfilometría de contacto unidimensional, técnica ampliamente utilizada para el análisis comparativo de recubrimientos poliméricos que utiliza una punta (*stylus*) que registra las variaciones de altura a lo largo de un trayecto definido (Provder y Kunz 1996).

En recubrimientos con AZO, la fotoisomerización puede inducir reorganizaciones superficiales asociadas a variaciones reversibles de espesor y rugosidad (D. Liu et al. 2015; Kopyshev et al. 2016). En ciertos casos, la irradiación conduce incluso a una disminución de la rugosidad previamente inducida, evidenciando procesos de "suavizado" controlado (M. J. Wu et al. 2009; H. Li et al. 2021). En consecuencia, podría esperarse que la incorporación de AZO en los recubrimientos desarrollados induzca modificaciones en la rugosidad tras la irradiación UV, asociadas a procesos de reorganización molecular que podrían contribuir a modular la respuesta de mojabilidad.

4.5.2 PROPIEDADES MECÁNICAS SUPERFICIALES

La nanoindentación permite determinar la dureza y el módulo elástico a partir de curvas carga-profundidad (Oliver y Pharr 1992). Su sensibilidad a modificaciones superficiales

la hace adecuada para estudiar cambios mecánicos inducidos por variaciones químicas a escala nanométrica (Klapperich et al. 2000; Bhushan y Li 2003).

En los polímeros, la respuesta mecánica involucra contribuciones elásticas, plásticas y viscoelásticas dependientes del tiempo y de la velocidad de deformación (Cook y Oyen 2007). En sistemas con AZO se han reportado variaciones fotoinducidas de dureza, módulo y comportamiento viscoelástico (Richter et al. 2008; Vapaavuori et al. 2013; Moniruzzaman et al. 2006; Chiodini et al. 2024; Sorelli et al. 2015; Harrison et al. 2015; Nuñez et al. 2021). El análisis de dureza superficial permite entonces evaluar el efecto de la incorporación de AZO y la posible influencia de los segmentos fluorados sobre la respuesta mecánica local, vinculada a modificaciones en la organización superficial y en la densidad de empaquetamiento de la matriz.

4.5.3 FUNCIONALIDAD FOTOACTIVA: GRABADO REVERSIBLE Y AUTORREPARACIÓN

El concepto de “grabado reversible” se emplea para describir la generación y posterior borrado de patrones visibles mediante irradiación, sin modificación permanente del material ni uso de tintas externas. Este fenómeno se basa en cambios reversibles asociados a la isomerización *trans-cis* que generan variaciones en el espectro de absorción y, en consecuencia, en el color percibido, permitiendo escritura sin tinta en superficies poliméricas fotoactivas (Lishan Li et al. 2022; Junchao Liu et al. 2021; Brown et al. 2017). Se los ha aplicado desde papeles y superficies reescribibles, hasta sensores ópticos capaces de responder a estímulos ambientales como la humedad o gases mediante cambios de color visibles (Ichikawa et al. 2015; Fedele et al. 2022).

En cuanto a la autorreparación, los cromóforos fotoisomerizables pueden transformar energía lumínica en reorganización molecular localizada dentro de la red polimérica (Burnworth et al. 2011). En particular, el azobenceno isomeriza reversiblemente entre las configuraciones *trans* y *cis* bajo irradiación UV, proceso que implica un cambio significativo en geometría, momento dipolar y volumen molecular. Esta transformación

genera perturbaciones locales en el empaquetamiento de la red, incrementando el volumen libre y la movilidad segmentaria en regiones próximas al cromóforo (Weis et al. 2019). Como consecuencia, puede producirse una plastificación transitoria o una disminución efectiva de la Tg en zonas irradiadas, facilitando la relajación de tensiones internas acumuladas y promoviendo la reorganización molecular en defectos superficiales. Este aumento temporal de movilidad permite el cierre parcial o total de micro-fisuras superficiales o *scratchs* incluso en redes altamente entrecruzadas y de elevada Tg, donde no ocurre un flujo macroscópico del material sino una redistribución localizada de cadenas y segmentos (Almeria Natansohn y Rochon 2002; Ikeda y Tsutsumi 1995; Liang et al. 2024; Sáiz et al. 2012). Tras cesar el estímulo, la exposición a luz visible o la relajación térmica inducen el retorno del azobenceno a su configuración *trans* original, restableciendo el estado estructural previo y recuperando las propiedades mecánicas sin pérdida significativa de rendimiento luego de múltiples ciclos (Mingsen Chen et al. 2020; Hang Zhang et al. 2023; Xu et al. 2019). Sobre esta base, resulta pertinente evaluar la capacidad de autorreparación de los recubrimientos estudiados en este trabajo.

4.5.4 ESTABILIDAD FRENTE AL ENVEJECIMIENTO AMBIENTAL

La exposición a radiación UV, oxígeno, humedad y variaciones térmicas induce foto-oxidación, escisión de cadenas y fragilización en recubrimientos poliméricos (Cooper y Corcoran 2010; Nzimande et al. 2024; Searle et al. 2010). En recubrimientos termorrígidos, como los sistemas epoxi, la elevada densidad de entrecruzamiento limita la disipación de tensiones durante el envejecimiento, favoreciendo daños estructurales como microfisuras y delaminación (Kablov et al. 2003). Este deterioro ocurre de forma heterogénea en poliuretánicos, manifestándose en la pérdida de brillo, el aumento de rugosidad y procesos oxidativos asociados a la humedad (Bierwagen 1987; Rosu et al. 2009; X. F. Yang et al. 2002; Thompson et al. 2006). En redes híbridas epoxi-isocianato,

ambos mecanismos pueden combinarse, afectando la estabilidad térmica, la adhesión y la integridad superficial del recubrimiento (Jie Liu et al. 2019).

A diferencia de los sistemas epoxi-poliuretanos, donde la degradación es un proceso oxidativo no específico, la incorporación de *grupos azo* puede introducir sitios de absorción preferencial que modifican la cinética del daño (Rajappan et al. 2021), generando radicales que inician procesos de propagación (Nguyen y Saleh 2020). Los radicales generados pueden recombinarse en estado sólido, dando lugar a modificaciones estructurales de la red (Ayer et al. 2016), lo que conduce a un incremento de la Tg como consecuencia de la restricción de la movilidad segmentaria inducida por entrecruzamiento (Rabek 1995). Recientemente, se ha demostrado que el cromóforo puede actuar como un estabilizador al absorber radiación UV y disipar la energía mediante isomerización reversible, reduciendo así la foto-oxidación de la red y mejorando la estabilidad térmica y superficial del recubrimiento (Galvan-Gonzalez et al. 2000; Sava et al. 2009; Caclamanis et al. 2025; Miraftab et al. 2017; He et al. 2022).

La elevada energía del enlace C–F y la tendencia de estos grupos a enriquecerse en la superficie generan capas externas de baja energía superficial, menos susceptibles a la penetración de agua y a procesos de oxidación, lo que contribuye a una mayor durabilidad del recubrimiento (Katan et al. 1998; Chiantore et al. 2000; J. Lee et al. 2007; Dinu et al. 2023). En este contexto, resulta pertinente evaluar comparativamente el comportamiento frente al envejecimiento acelerado de recubrimientos epoxi-poliuretano con AZO, con y sin modificación fluorada, a fin de analizar el posible efecto combinado de ambas estrategias sobre la estabilidad del sistema.

4.6 MOJABILIDAD REVERSIBLE

El efecto de la irradiación lumínica sobre la mojabilidad de los sistemas EPU y EPUF se determinó mediante la medición del ángulo de contacto de avance (ACA). La respuesta

de ambos recubrimientos se analizó tras la exposición a un LED de 365 nm y 14.2 mW cm^{-2}, evaluando cómo la fotoactividad de los grupos azobenceno modifica la afinidad de la superficie por el agua y de qué manera la presencia de segmentos fluorados modula dicha respuesta. Se determinaron los valores promedio de ACA en tres estados: t_0, correspondiente al estado inicial sin exposición; t_e, luego de 1 h de radiación UV; y t_r, tras 48 h de recuperación bajo luz ambiental (posterior a la exposición). Los resultados obtenidos se presentan en la Fig. 4.8.

En el estado inicial, el recubrimiento EPUF presenta un ACA significativamente mayor que EPU (110° frente a 100°), evidenciando un carácter marcadamente más hidrofóbico. Este comportamiento guarda una correlación directa con los resultados de XPS, que confirmaron un enriquecimiento en flúor en la interfase aire-polímero. Esta migración preferencial, impulsada por la minimización de la energía libre superficial del sistema, deriva en una alta densidad de grupos C-F en la superficie. Dichos grupos presentan una polarizabilidad extremadamente baja, lo que debilita las interacciones dipolo-dipolo y dificulta la formación de enlaces por puente de hidrógeno entre la red polimérica y el agua. De esta forma, el flúor actúa como una barrera energética que incrementa la resistencia al mojado.

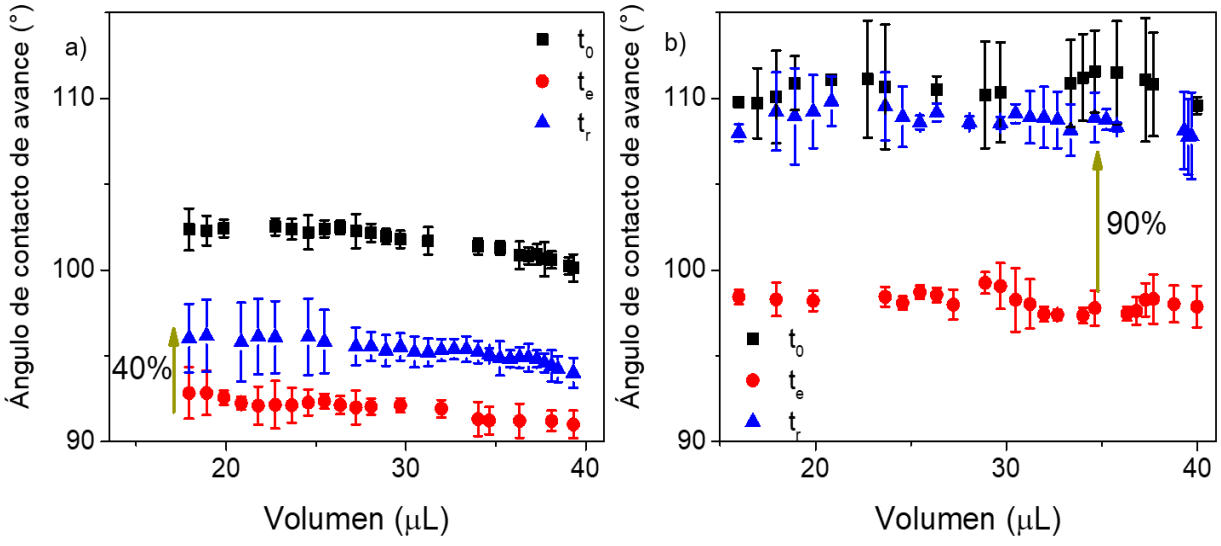


Fig. 4.8 Ángulos de contacto de las redes a) EPU b) EPUF en distintos momentos de la exposición.

Tras 1 h de exposición a la radiación UV, ambos sistemas exhiben una disminución aproximada del 10 % en el ACA, indicando un aumento transitorio de la mojabilidad. Este fenómeno constituye una manifestación macroscópica de la fotoisomerización *trans* → *cis* de los *grupos azo* incorporados en la red. Mientras que a escala nanométrica el cambio conformacional altera la geometría de la molécula e incrementa drásticamente su momento dipolar ($\mu_{trans} \approx 0$ D → $\mu_{cis} \approx 3$ D), a escala macroscópica esta transición se traduce en una variación medible de la mojabilidad del recubrimiento. Este aumento de la polaridad local favorece la exposición de grupos funcionales afines al agua en la interfase, facilitando el esparcimiento de la gota y reduciendo, en consecuencia, el ángulo de contacto. Dicha respuesta a nivel molecular se complementa con variaciones en la rugosidad superficial inducidas por la luz, cuyo análisis se detalla en la sección de rugosidad reversible.

Durante el período de recuperación, se observa una diferencia crítica entre ambos sistemas. Mientras que el recubrimiento EPU muestra una reversibilidad limitada, recuperando solo el 40% de la variación inicial, EPUF alcanza una recuperación cercana al 90%. Esta mayor recuperación en EPUF sugiere que la incorporación de las cadenas fluoradas no solo aporta hidrofobicidad, sino que también genera un entorno más flexible y con menos cohesión entre las cadenas. Al tratarse de segmentos largos y con baja energía superficial, se reducen las interacciones entre ellas, facilitando la movilidad de las moléculas en la superficie. Esto permite que el AZO pueda volver a su forma *trans* original, más estirada y voluminosa, con mayor libertad. En consecuencia, el sistema fluorado muestra una recuperación de la hidrofobicidad mucho más marcada, aproximándose de manera más efectiva a su perfil de mojabilidad original en comparación con el sistema sin flúor.

Los resultados obtenidos demuestran que la mojabilidad de los recubrimientos puede modularse de manera reversible mediante irradiación lumínica, como consecuencia de cambios dinámicos en la organización molecular de la capa superficial. En los

recubrimientos EPUF, la presencia de segmentos fluorados disminuye la energía superficial y debilita las interacciones polímero-agua, lo que se traduce en mayores ángulos de contacto y un carácter más hidrofóbico respecto de EPU. No obstante, bajo radiación UV, la fotoisomerización de los *grupos azo* incrementa transitoriamente la polaridad superficial, favoreciendo la interacción con el agua y provocando una disminución del ángulo de contacto en ambos sistemas. La posterior recuperación del ángulo inicial, marcadamente más pronunciada en EPUF, evidencia que la mojabilidad está gobernada por procesos reversibles de reorganización molecular y conformacional en la interfase. Este comportamiento resalta el rol fundamental de las cadenas fluoradas no solo como agentes de hidrofobicidad, sino como un entorno que favorece la dinámica de los grupos fotoactivos, permitiendo un control más eficiente y reversible de las propiedades interfaciales del material.

4.7 RUGOSIDAD REVERSIBLE

Se evaluó la respuesta topográfica de los recubrimientos EPU y EPUF mediante perfilometría de contacto, analizando los cambios en la rugosidad aritmética promedio (RA) en distintas áreas de las muestras, antes y después de la irradiación UV. Esta aproximación permitió cuantificar la evolución de la topografía superficial asociada a los procesos de fotoisomerización de los *grupos azo* incorporados en la red polimérica.

Como se observa en las Tabla 4.3 y Tabla 4.4, ambos sistemas mostraron una marcada tendencia al "suavizado" superficial tras 1 h de exposición. La rugosidad se redujo, en promedio, un 53% para EPU y un 41% para EPUF. En el caso del sistema fluorado, se detectó una mayor dispersión en los valores de variación, lo cual sugiere una respuesta topográfica más heterogénea. Esta disparidad sugiere que la elevada concentración de flúor en la superficie genera un apantallamiento local, donde ciertas zonas ricas en segmentos fluorados presentan una mayor resistencia al cambio estructural inducido

por la luz. Esto deriva en una reorganización menos uniforme en comparación con el sistema EPU.

Tabla 4.3 Rugosidad de EPU antes y después de la irradiación UV en distintas zonas.

Rugosidad (RA)	Muestra original (µm)	1h de exposición LED (µm)	Porcentaje de variación (%)
	2.0	1.0	48
	2.5	0.9	65
	2.7	1.5	43
Promedio	2 ± 1	1 ± 1	53 ± 11

Tabla 4.4 Parámetros de rugosidad de EPUF antes y después de la irradiación UV en distintas zonas.

Rugosidad (RA)	Muestra original (µm)	1h de exposición LED (µm)	Porcentaje de variación (%)
	2.3	1.0	56
	2.0	1.1	44
	1.5	1.3	13
Promedio	2 ± 1	2 ± 1	41 ± 22

La disminución del RA en ambos recubrimientos se atribuye a la reorientación molecular inducida por la transición *trans-cis*. Debido a que los *grupos azo* se encuentran incorporados covalentemente a la red polimérica, su cambio de geometría no ocurre de forma aislada, sino que genera un movimiento coordinado de los segmentos de cadena vinculados a ellos. Este reordenamiento molecular, al ser un proceso localizado en la interfase aire-polímero expuesta, promueve una redistribución del material a escala micrométrica. Al ocurrir de manera simultánea en los sitios fotoactivos de la región, se logra atenuar las irregularidades de manera efectiva. Como se aprecia en la Fig. 4.9, esta acción mecánica de origen molecular se traduce en una reducción tanto del número como de la altura de los “picos” o irregularidades superficiales, generando una topografía más homogénea y con mayor espacio libre entre las rugosidades remanentes.

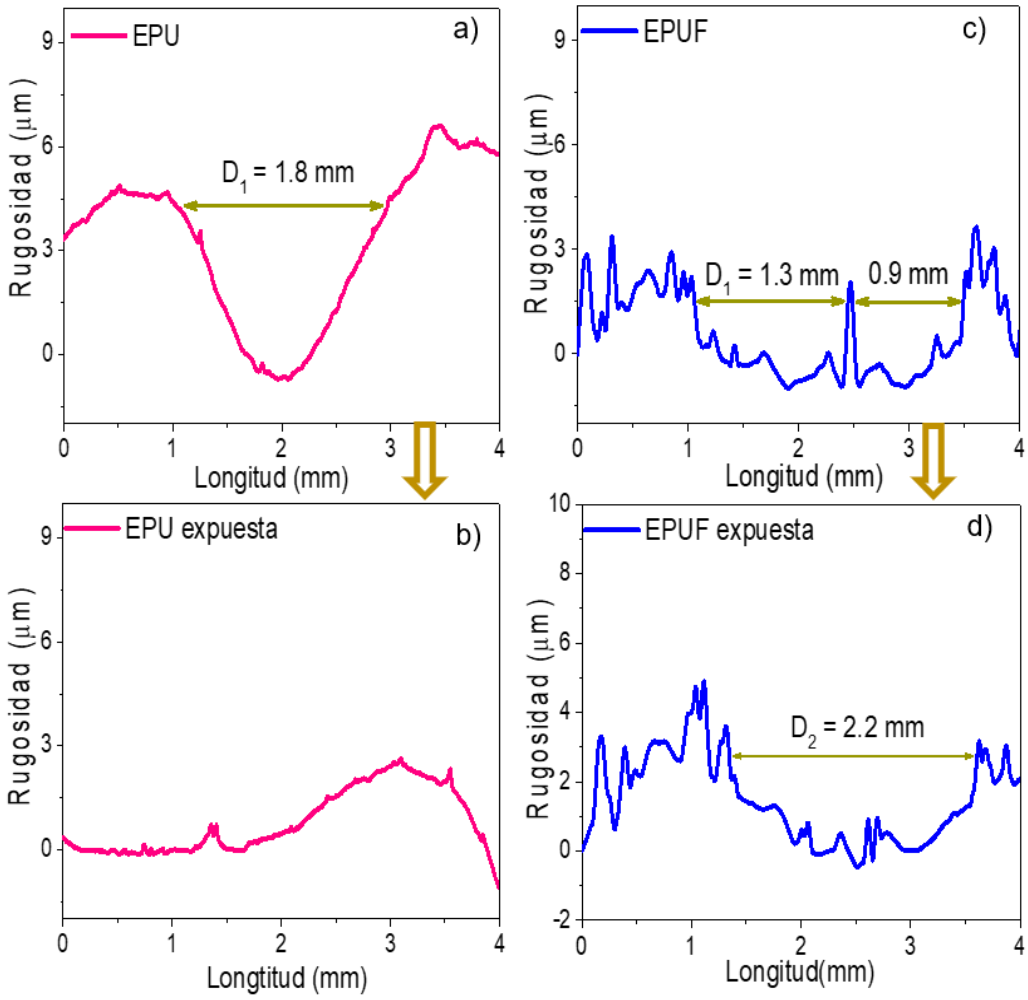


Fig. 4.9 Rugosidad de las redes: (a-b) EPU y (c-d) EPUF (a-c) antes y (b-d) después de la irradiación.

Este cambio físico tiene un impacto directo en la respuesta de mojabilidad analizada anteriormente. Como se esquematiza en la Fig. 4.10, la disminución en la altura y densidad de las irregularidades superficiales modifica el régimen de contacto de la gota. En la superficie original, la rugosidad favorece un estado de mojado parcial (modelo de Cassie-Baxter), donde el aire atrapado entre las irregularidades sostiene la gota, resultando en ángulos de contacto elevados. Sin embargo, tras la irradiación, el suavizado de la superficie facilita la transición hacia un estado de Wenzel, donde el líquido logra penetrar en los valles de la textura, aumentando el área efectiva de contacto sólido-líquido. Este fenómeno demuestra que la mojabilidad reversible en estos

sistemas es el resultado de un efecto sinérgico: mientras el incremento de la polaridad molecular (cambio químico) aumenta la afinidad intrínseca por el agua, la reorganización estructural (cambio topográfico) elimina las barreras físicas que sostienen la gota. En conjunto, la transición de un régimen de Cassie-Baxter a uno de Wenzel, se coordina con la respuesta molecular del AZO y maximiza la capacidad de modular la hidrofilicidad del recubrimiento mediante la luz.

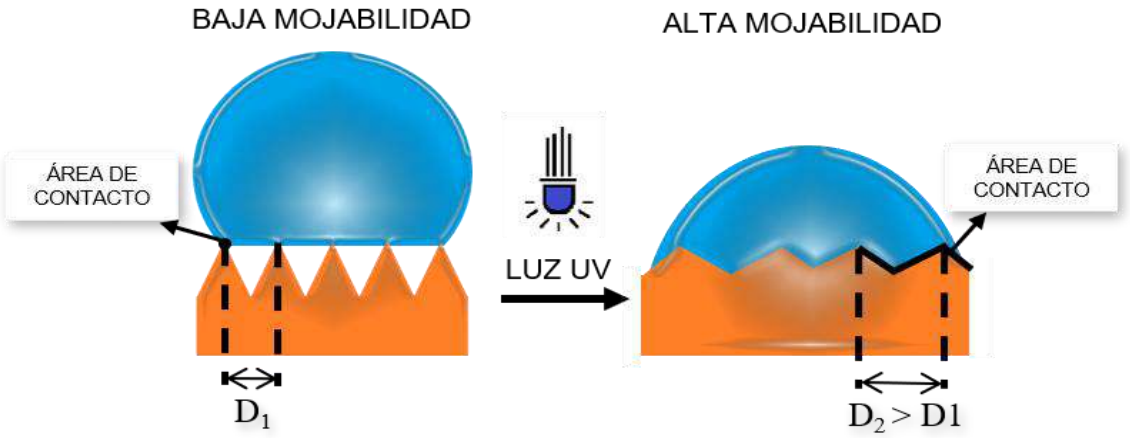


Fig. 4.10 Esquema de variación de mojabilidad por luz UV.

En conjunto, estos resultados confirman que la radiación UV induce una rugosidad reversible, entendida como una transición dinámica hacia un estado superficial más homogéneo. Este hallazgo resalta que la respuesta de los recubrimientos no es un evento puramente químico, sino un fenómeno donde lo molecular afecta lo físico. De este modo, la topografía actúa como un mecanismo funcional que refuerza la acción de los *grupos azo*, permitiendo una modulación más drástica y eficiente de la mojabilidad final del material.

4.8 EVALUACIÓN MECÁNICA MEDIANTE NANOINDENTACIÓN

Se realizaron ensayos de nanoindentación carga-profundidad en los recubrimientos EPU y EPUF depositados sobre sustratos de aluminio de 1 mm de espesor para evaluar el impacto de la estructura molecular en la respuesta mecánica superficial. Se obtuvo el módulo elástico de cada sistema a partir de la pendiente inicial de la curva de descarga, asociada a la recuperación elástica del material, siguiendo el método de Oliver y Pharr.

Los resultados revelaron diferencias claras entre las redes analizadas en ausencia de irradiación. El módulo elástico de EPU resultó aproximadamente un 30% superior al de EPUF, lo que indica que el material no fluorado presenta una mayor rigidez. El menor valor de módulo elástico observado en el sistema EPUF se atribuye a la configuración estructural de la red tras la incorporación de los segmentos fluorados. Este comportamiento está directamente vinculado a la naturaleza de las cadenas de flúor, las cuales son de naturaleza larga y flexible. Esta flexibilidad estructural incrementa la movilidad segmentaria y el volumen libre de la red, contrarrestando el aumento de rigidez que usualmente se asocia a la presencia de átomos de flúor. Esta interpretación es consistente con los resultados de la Tg analizados en la sección de caracterización térmica (Sección 4.4.2): si bien la incorporación de un componente fluorado debería, teóricamente, elevar la Tg por efectos de masa y polaridad, la gran flexibilidad de las cadenas aporta el volumen libre suficiente para mantener dicho valor cercano al de la red sin flúor. De manera análoga, en los ensayos de nanoindentación, esta movilidad segmentaria se manifiesta como una mayor capacidad de deformación elástica y una reducción de la rigidez macroscópica del recubrimiento.

Este comportamiento es consistente con lo reportado por Brady y Rudlong, quienes demostraron que pequeñas fracciones de componentes fluorados, como perfluoropoliéter, en elastómeros y poliuretanos permiten ajustar las propiedades mecánicas, disminuyendo el módulo elástico al flexibilizar la estructura global del

material (Brady y Aronson 2003; Rudlong y Goddard 2023). Asimismo, los hallazgos de Keskin et al. refuerzan la idea al incorporar fluoroalcoxisilanos, los cuales actúan como un factor estructural clave en la modulación de la elasticidad (Keskin 2025). En este marco, los resultados confirman que la presencia de estas cadenas en EPUF domina la respuesta elástica del sistema, dando lugar a un recubrimiento más flexible y de menor cohesión que la red EPU.

Por otro lado, se analizó la respuesta mecánica en los recubrimientos EPU y EPUF bajo irradiación con luz UV para detectar posibles cambios fotoinducidos asociados a la isomerización del AZO. Las muestras fueron pre-irradiadas durante 2 h con un LED de 365 nm (irradiancia de 14.2 mW cm^{-2}) y posteriormente ensayadas manteniendo la irradiación constante durante los 90 min que duró la medición. Para garantizar que la respuesta fuera exclusivamente fotoinducida por la fuente seleccionada, se bloqueó el ingreso de luz ambiental a través de la cúpula del equipo, posicionando la fuente luminosa directamente en su interior. En cada condición experimental, se definieron tres zonas de trabajo dentro de un área de 10 mm x 10 mm, realizando un total de nueve indentaciones por zona. A su vez se ensayaron en reposo (sin irradiación) y luego de un período de recuperación de 5 días bajo luz blanca. En la Fig. 4.11 se presentan las curvas carga–profundidad registradas antes (a) y durante la exposición (c).

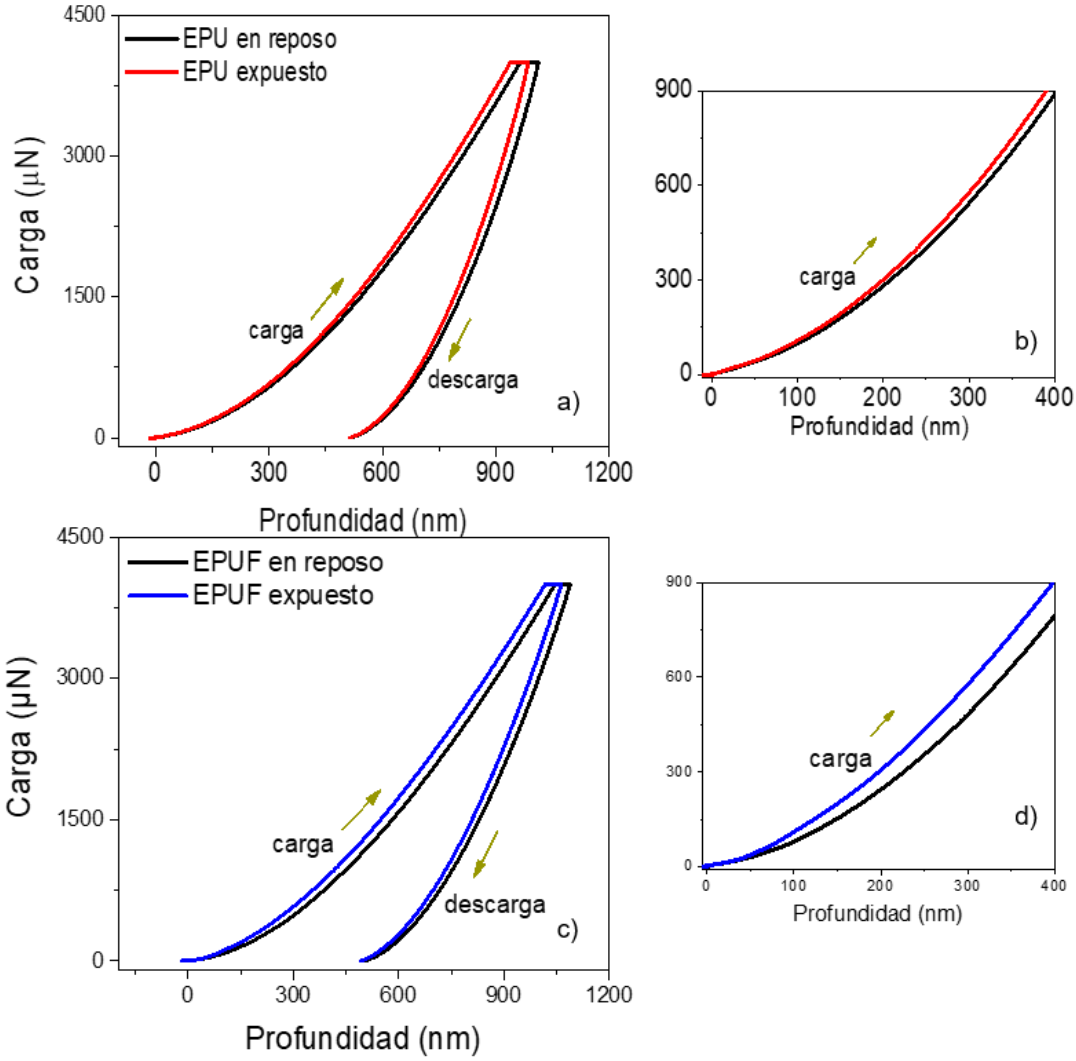


Fig. 4.11 Gráficos de carga frente a profundidad de indentación de la red a) EPU y b) EPUF, antes y después de la exposición a luz de 365 nm.

Bajo las condiciones ensayadas, las variaciones en la respuesta mecánica asociadas a la radiación fueron sutiles y se situaron próximas al límite de resolución técnica del método. Durante la nanoindentación, la deformación inducida comprende una zona plástica localizada inmediatamente bajo el indentador, rodeada por un campo de deformación elástica que se extiende a mayores profundidades y volúmenes del material. En recubrimientos poliméricos, la profundidad de penetración de la radiación UV suele restringirse a una capa superficial, mientras que el campo elástico-plástico generado durante la indentación alcanza profundidades comparables o incluso

superiores a la profundidad máxima ensayada. En consecuencia, la respuesta mecánica medida tiende a estar dominada por material no irradiado.

En este marco, la baja magnitud de las diferencias detectadas no implica necesariamente la ausencia de modificaciones fotoinducidas, sino que refleja una limitación inherente al método cuando el volumen efectivamente modificado por la luz es menor que el volumen sondeado por el indentador. Al respecto se puede destacar que, en trabajos previos donde se reportaron variaciones mecánicas inducidas por irradiación en polímeros con AZO, se emplearon profundidades máximas de indentación significativamente menores, del orden de cientos de nanómetros (Harrison et al. 2015; Richter et al. 2008; Vapaavuori et al. 2013), e irradiancias considerablemente mayores, alcanzando valores de hasta 1000 mW cm^{-2} (Moniruzzaman et al. 2016), en contraste con la irradiancia utilizada en estos ensayos de 14.2 mW cm^{-2}. Estas diferencias experimentales refuerzan la hipótesis de que la detectabilidad de los cambios mecánicos depende críticamente de la relación entre el espesor de la capa modificada y el volumen sondeado por el indentador.

A pesar de las limitaciones técnicas mencionadas, las ampliaciones de las curvas (Fig. 4.11 b y d) muestran un leve desplazamiento hacia menores profundidades en las muestras irradiadas, especialmente en el sistema EPUF. Esto sugiere una tendencia hacia el endurecimiento superficial fotoinducido que permite analizar de forma cualitativa las transformaciones moleculares que ocurren durante la exposición.

Este comportamiento puede explicarse, por un lado, por el aumento de la polaridad tras la isomerización *trans-cis*. Al volverse más polares, los *grupos azo* refuerzan las interacciones dipolo-dipolo entre las cadenas, creando puntos de cohesión transitorios que restringen el movimiento segmentario y aumentan la rigidez bajo el indentador. A este efecto se suma la contribución del cambio geométrico del AZO de la forma *trans,* plana y lineal, hacia la forma *cis*, más voluminosa y distorsionada. Al estar unida covalentemente a la red, esta nueva conformación fuerza a las cadenas vecinas,

generando una tensión interna que se opone a la deformación impuesta por el indentador, aumentando la dureza.

Por último, el efecto diferencial más marcado en el sistema EPUF podría vincularse con la mayor flexibilidad de la red. En la red EPU, más rígida y compacta, el cambio molecular limitaría la propagación sin afectar demasiado al entorno. En cambio, en EPUF, la mayor movilidad segmentaria y el volumen libre permiten que la isomerización se propague y reorganice localmente la matriz, amplificando la respuesta mecánica incluso ante irradiancias moderadas. En conjunto, estos indicios sugieren que existe una tendencia con un fenómeno de endurecimiento superficial fotoinducido, cuya magnitud podría verse incrementada mediante la utilización de condiciones de ensayo más sensibles al sistema.

4.9 GRABADO REVERSIBLE

Con el fin de analizar la respuesta fotoactiva de los sistemas desarrollados, se evaluó el comportamiento óptico del recubrimiento EPU durante la exposición a radiación UV. Para estos ensayos, se empleó un LED de 365 nm con una irradiancia de 14.2 mW cm^{-2}, determinando el tiempo necesario para alcanzar la máxima concentración del isómero *cis* en muestras depositadas sobre sustrato de aluminio (1 mm de espesor).

Para el seguimiento de la isomerización en el sistema EPU, se empleó un espectrofotómetro UV-vis equipado con esfera integradora. Esta configuración técnica resultó fundamental para superar las limitaciones experimentales de los métodos convencionales. Por un lado, permitió realizar mediciones sobre los sustratos metálicos (opacos a la radiación), capturando la señal reflejada desde la superficie del recubrimiento. Por otro lado, el modo de reflectancia posibilitó la obtención de señales útiles en sistemas con elevada concentración de *grupos azo*, donde las mediciones por

transmisión sobre vidrio presentan saturación de la señal debido a la intensa absorción de los cromóforos. Bajo esta modalidad, el seguimiento se centró en la evolución de la banda de 440 nm (correspondiente al isómero *cis*), debido a que la región característica del isómero *trans* presentaba niveles de absorbancia que permanecían saturados incluso empleando la esfera integradora.

En la Fig. 4.12 a), se observa que la intensidad de la banda centrada en 440 nm evoluciona progresivamente con el tiempo de irradiación UV, alcanzando un estado estacionario correspondiente a la máxima concentración del isómero *cis* en aproximadamente 1 h. Por otro lado, la Fig. 4.12 b) muestra la reversibilidad del proceso bajo exposición a luz blanca. En este caso, se aprecia una disminución gradual de la señal, recuperándose cerca del 80% de la absorbancia inicial tras 2 h. Estas mediciones confirman que los *grupos azo* conservan una eficiente capacidad de isomerización fotoinducida y reversibilidad en estado sólido, aun encontrándose unidos covalentemente en una matriz polimérica entrecruzada y soportada.

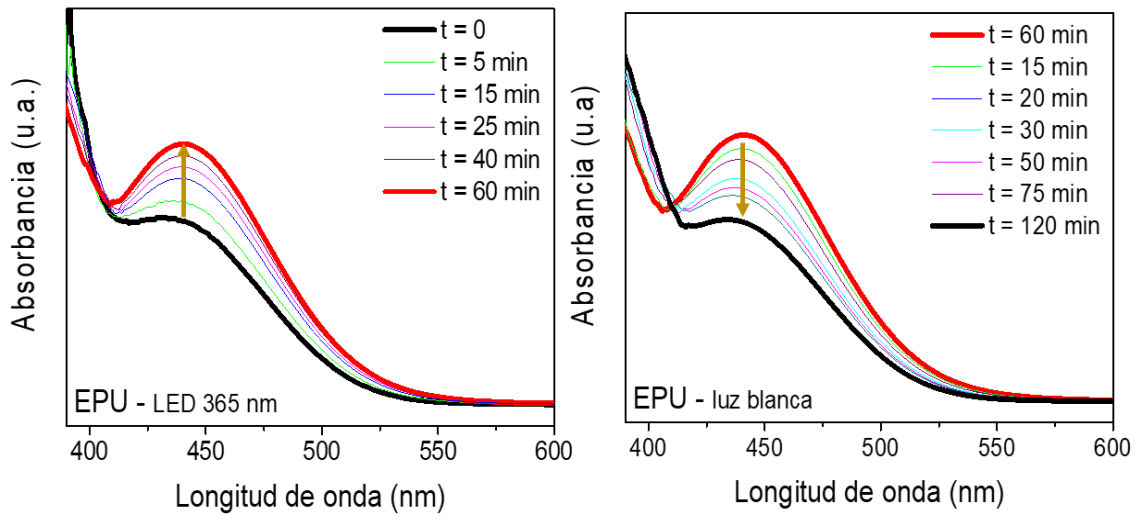


Fig. 4.12 Seguimiento por espectroscopía UV-vis en la zona del isómero *cis* de una muestra de EPU expuesta a: a) radiación UV por 1 h y b) luz blanca por 2 h tras la isomerización previa.

Al contrastar el tiempo alcanzado para el estado fotoestacionario en la red EPU (1 h) con el valor registrado para su precursor en solución, se evidencia el impacto del entorno

en la cinética del sistema. En ensayos previos realizados en THF (capítulo 3), se observó que el precursor lineal modificado con AZO (PU) alcanza la máxima concentración de *cis* en apenas 40 seg. La marcada diferencia entre los tiempos requeridos por el sistema lineal en solución y la red EPU en estado sólido evidencia el fuerte efecto restrictivo de la matriz epoxi-poliuretano. En solución, las cadenas poseen una libertad conformacional casi total, permitiendo que el *grupo azo* cambie su geometría sin resistencia externa. En cambio, en la red entrecruzada y soportada, el proceso se vuelve notablemente más lento debido a que el volumen libre disponible está limitado por los puntos de entrecruzamiento, obligando al AZO a vencer la resistencia mecánica de los segmentos de cadena adyacentes para poder isomerizar. Por otro lado, a diferencia de la solución en THF, donde el solvente facilita la movilidad, en el recubrimiento sólido la viscosidad impone una barrera cinética adicional (C. J. Barrett et al. 2007; García-Amorós y Velasco 2012; Mahimwalla et al. 2012).

A pesar de esta ralentización, el hecho de que el sistema alcance el estado fotoinducido estacionario confirma que la red posee la flexibilidad necesaria para alojar la transformación molecular, validando su funcionalidad como material fotoactivo.

Con el objetivo de establecer una comparación directa entre los sistemas EPU y EPUF bajo idénticas condiciones de ensayo, se optó por la técnica de colorimetría. Esta metodología ofrece una caracterización funcional de la respuesta óptica aplicable a ambos recubrimientos de manera estandarizada (Völz 2003). Para ello, se estudió la evolución del color en el espacio CIE L*a*b*, monitoreando la transición desde el estado inicial (amarillo, isómero *trans*) hacia el estado fotoinducido (naranja, isómero *cis*).

Las mediciones se realizaron con un colorímetro mientras las muestras eran irradiadas a 365 nm (14.2 mW cm^{-2}). En ambos sistemas, a medida que progresa la exposición, la luminosidad (L*) y el componente amarillo (b*) disminuyen, mientras que el componente rojo (a*) aumenta. La estabilización de estos parámetros indica que el sistema alcanza su estado fotoestacionario. Para el recubrimiento EPU, este equilibrio se alcanzó

alrededor de los 20 min (Fig. 4.13 a), mientras que para el sistema EPUF se observó un comportamiento análogo en tiempos similares (Fig. 4.14 a), confirmando que la modificación con flúor no altera drásticamente la cinética de activación inicial. Cabe destacar que el tiempo de estabilización cromática es significativamente menor al observado mediante espectroscopía UV-vis (1 h). Esta diferencia responde a la naturaleza de cada técnica: mientras que la colorimetría evalúa la respuesta de la capa más externa del recubrimiento, la espectroscopía UV-vis con esfera integradora recolecta radiación que ha interactuado con un mayor volumen del material. Por lo tanto, el UV-vis es capaz de detectar la evolución de los cromóforos situados a mayores profundidades, donde la isomerización es más lenta debido a la atenuación de la luz por la propia absorción de la matriz. Así, la percepción macroscópica del color alcanza una meseta antes de que el sistema complete la transición molecular en todo el espesor del recubrimiento.

Asimismo, se evaluó la cinética de reversión a la forma *trans* bajo tres condiciones: oscuridad, luz blanca e irradiación con LED de 460 nm (4.5 mW cm^{-2}). En todos los casos, la reconversión *cis-trans* se manifestó mediante un aumento progresivo del componente amarillo (b*) y una disminución del rojo (a*). Como se observa en las Fig. 4.13 y Fig. 4.14 (b, c y d), la velocidad de recuperación depende fuertemente del estímulo:

- Oscuridad: Este proceso representa la relajación térmica espontánea del isómero *cis* (metaestable) hacia la configuración *trans* (termodinámicamente más estable). Es la vía más lenta, requiriendo aproximadamente una semana para que los parámetros cromáticos alcancen valores constantes. Esta lentitud es característica de los azobencenos inmovilizados en matrices poliméricas sólidas y entrecruzadas; al no contar con un estímulo lumínico que aporte energía de activación, la reconversión depende exclusivamente del entorno térmico y del volumen libre disponible, el cual se encuentra restringido en la red.

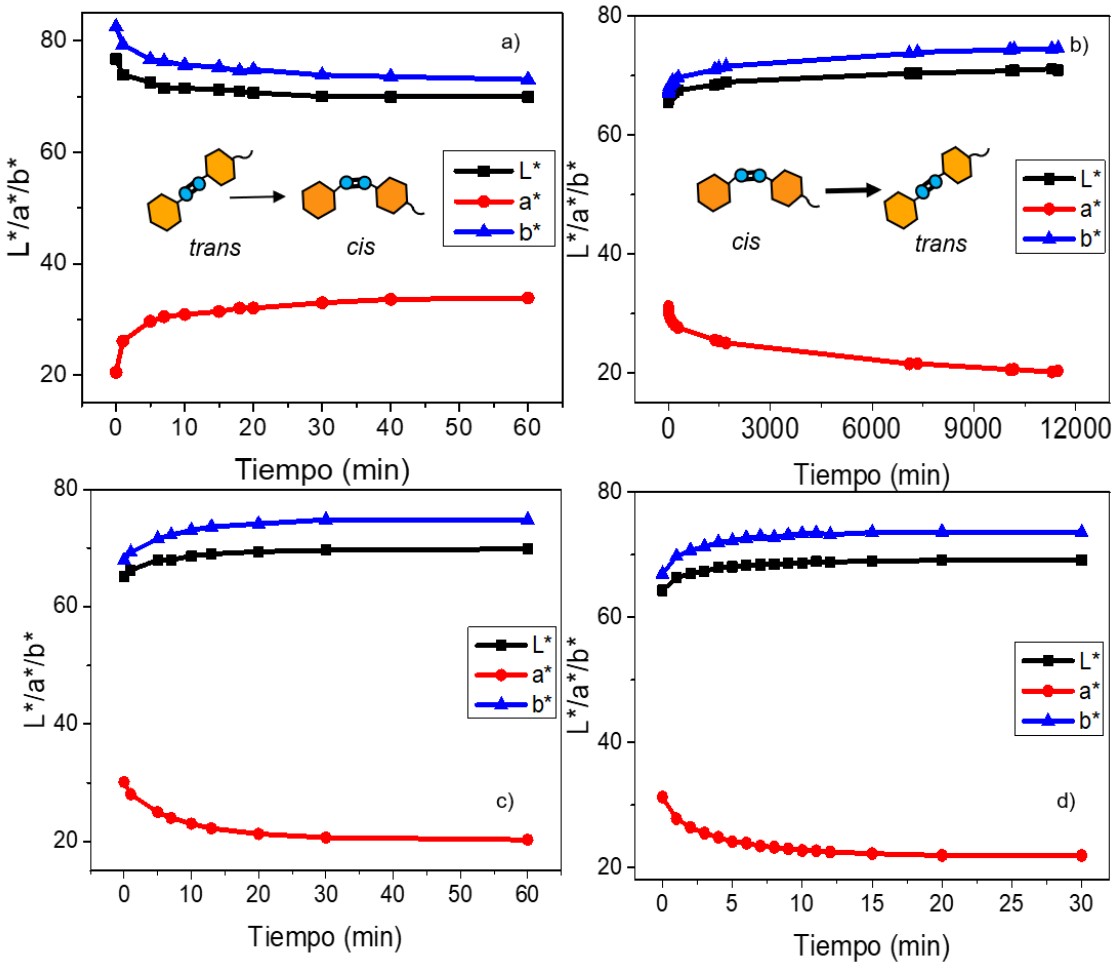


Fig. 4.13 Parámetros de color L*a*b en redes de EPU en función del tiempo de irradiación/recuperación bajo: a) luz LED de 365 nm, b) oscuridad, c) luz blanca y d) luz LED de 460 nm.

- Luz blanca: Presenta un comportamiento intermedio, completando la recuperación en aproximadamente 30 min. Esto se debe a que la luz blanca, al abarcar todo el espectro visible, actúa de forma ambivalente: contiene longitudes de onda cercanas a los 460 nm que favorecen la reversión (*cis-trans*), pero también incluye radiación en el borde del UV y el azul que puede inducir la isomerización directa (*trans-cis*). Esta competencia entre ambos procesos fotoinducidos impide que la recuperación sea tan rápida y selectiva como la obtenida con el LED de 460 nm.
- Luz LED de 460 nm: Representa la vía de recuperación más eficiente, requiriendo aprox. 8 min para alcanzar el estado estacionario *trans*. Esta aceleración se debe a que la irradiación se realiza en una longitud de onda que coincide con el máximo de

absorción de la banda del isómero *cis*. Al absorber fotones de esta energía específica, se induce una reversión fotoasistida que permite vencer rápidamente la barrera energética del proceso.

Los resultados comparativos entre ambos recubrimientos se resumen en la Tabla 4.5, donde se evidencia que tanto EPU como EPUF mantienen una respuesta fotocrómica reversible y eficiente, independientemente de las variaciones estructurales introducidas por el componente fluorado.

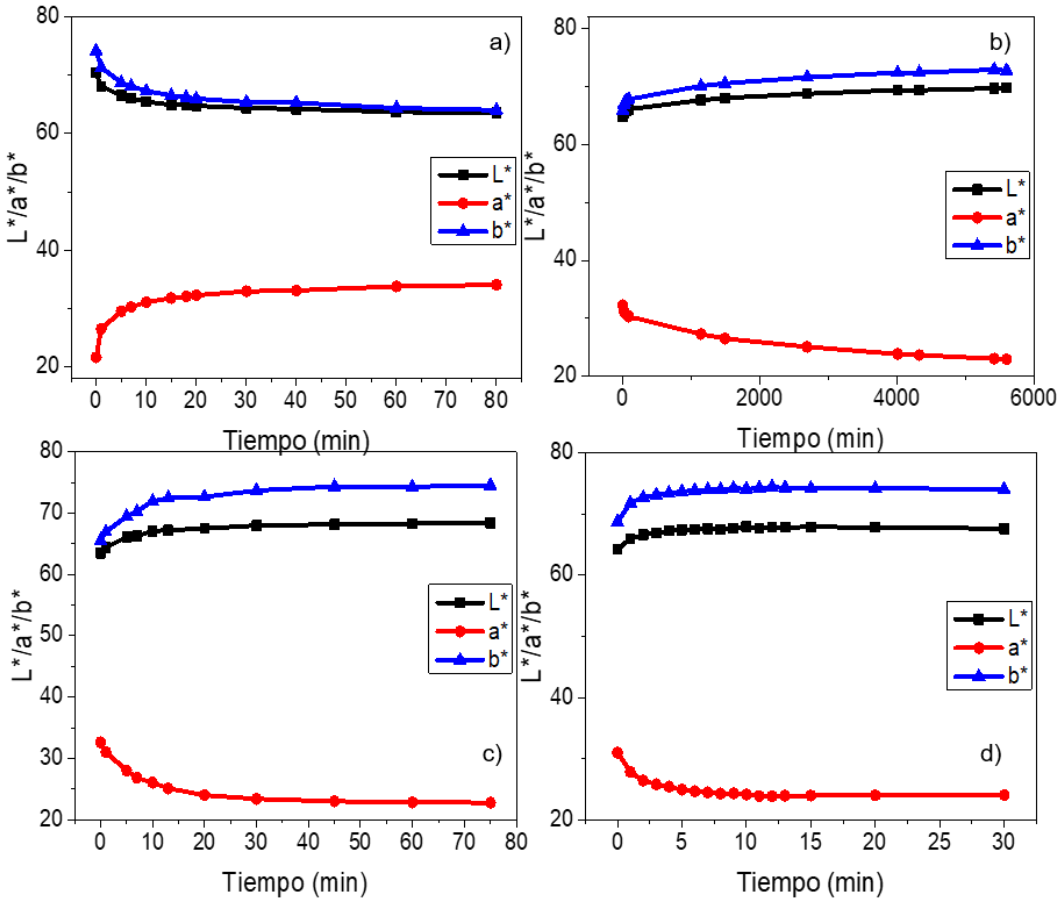


Fig. 4.14 Parámetros de color L*a*b* en redes de EPUF en función del tiempo de irradiación/recuperación bajo: a) luz LED de 365 nm, b) oscuridad, c) luz blanca y d) luz LED de 460 nm.

Tabla 4.5 Tiempos de irradiación y recuperación de los recubrimientos EPU y EPUF.

Forma de irradiación a *cis* / Recuperación a *trans*	**Tiempo de irradiación y recuperación**	
	EPU	**EPUF**
Irradiación bajo 365 nm	20 min	25 min

Recuperación en oscuridad	1 semana	1 semana
Recuperación bajo luz blanca	30 min	30 min
Recuperación bajo LED de 460 nm	8 min	7-8 min

Los ensayos de colorimetría previos permitieron establecer que un tiempo de irradiación de 30 min es suficiente para alcanzar una saturación cromática macroscópica, garantizando un contraste óptimo para la generación de patrones. En base a esto, se evaluó la capacidad de los recubrimientos para actuar como soportes de grabado reversible.

Las superficies de EPU y EPUF fueron cubiertas con una máscara con forma de “X” y expuestas a luz LED de 365 nm durante 30 min. El esquema de este procedimiento se encuentra en la Fig. 4.15 a). Las imágenes obtenidas (Fig. 4.15 b) para EPU y (Fig. 4.15 c) para EPUF evidencian la capacidad de los recubrimientos para registrar información óptica contrastante mediante la fotoisomerización *trans-cis*. La naturaleza reversible del cambio de color permitió que la imagen desapareciera completamente tras aproximadamente 3 h de exposición a luz ambiente, recuperando el estado fotoestable inicial. Este comportamiento se confirmó asimismo mediante un segundo ensayo irradiando la superficie de EPU en el interior de un papel calado con forma de “J” (Fig. 4.15 d), ratificando la versatilidad del sistema para el grabado de información según la demanda.

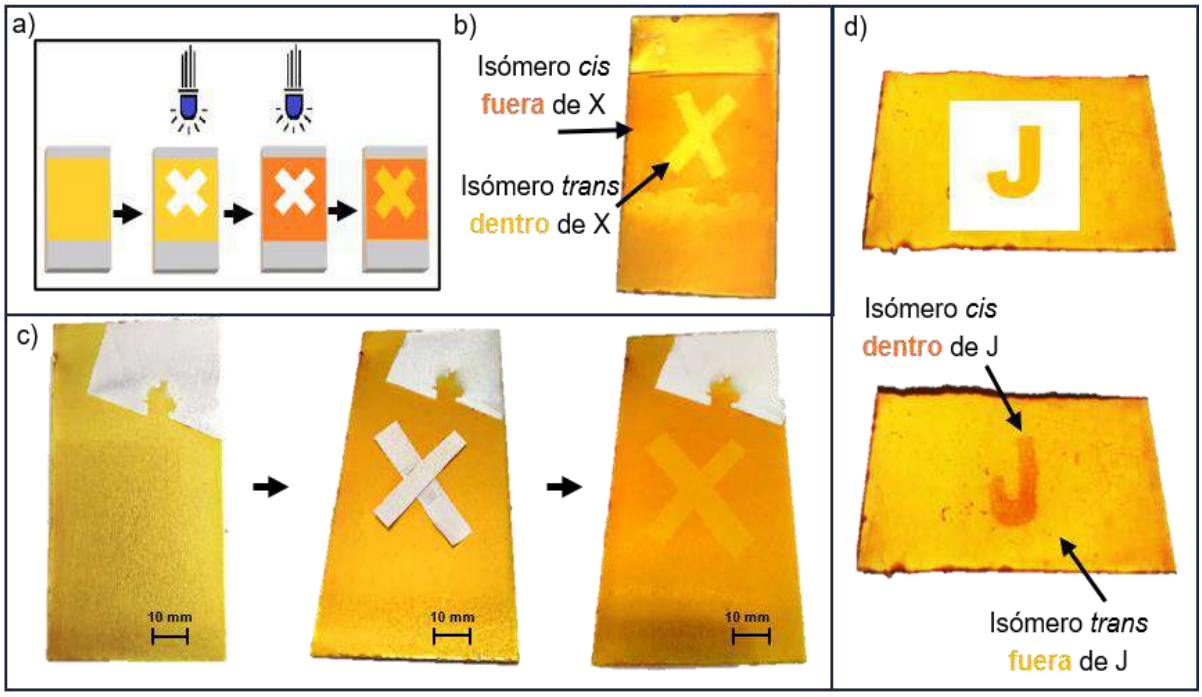


Fig. 4.15 Grabado reversible: a) Esquema de irradiación en forma de “X” b) Fotografía digital obtenida para EPU c) Fotografías digitales obtenidas para EPUF antes, durante y después de la irradiación d) Fotografía digital con grabado reversible con forma de “J”, irradiación desde el interior.

Desde una perspectiva tecnológica, la estabilidad temporal del patrón obtenido (3 h bajo luz ambiente) y la posibilidad de borrado total posicionan a estos recubrimientos dentro del rango de desempeño reportado para sistemas fotoactivos reversibles. Al analizar estos resultados bajo la literatura encontrada, se pueden extraer conclusiones claves para futuras optimizaciones. El contraste cromático y la resolución espacial observados están intrínsecamente ligados a las condiciones de escritura. En este sentido, Kozanecka-Szmigiel et al. demostraron que la estabilidad de los patrones en sistemas AZO depende críticamente de la irradiancia y la longitud de onda empleadas (Kozanecka-Szmigiel et al. 2015), sugiriendo que el uso de potencias superiores o haces colimados (como láseres) podría incrementar aún más la definición del grabado en las matrices EPU/EPUF.

Por otro lado, la persistencia del patrón durante horas bajo condiciones ambientales coincide con lo reportado por Bakker et al. para materiales foto-responsivos avanzados

(Bakker et al. 2023). El hecho de que el borrado pueda completarse de forma pasiva (luz ambiente) o acelerarse mediante estímulos específicos (como se demostró con el LED de 460 nm) destaca la relevancia del diseño del material para aplicaciones en almacenamiento óptico reversible o dispositivos de seguridad.

En conjunto, estos resultados demuestran que la incorporación covalente de los *grupos azo* en la red epoxi-poliuretano no solo preserva su fotoactividad, sino que permite su aprovechamiento en superficies inteligentes con capacidad de respuesta dinámica y reprogramable.

4.10 AUTORREPARACIÓN FOTOINDUCIDA

Con el fin de cuantificar la capacidad de autorreparación de los recubrimientos desarrollados frente a daños superficiales, se analizaron muestras de los recubrimientos EPU y EPUF depositadas sobre sustratos de aluminio de 1 mm de espesor. Se generaron microgrietas o *scratchs* realizando incisiones para eliminar parte del material mediante el uso de una aguja de coser. La evolución de la profundidad del daño se siguió a través de perfilometría de contacto, antes y después de la irradiación localizada sobre la zona afectada con luz UV de 365 nm.

Como se observa en la curva de perfilometría de la Fig. 4.16 a) el recubrimiento EPU registró una reducción del 13 % en la profundidad del *scratch* en 7 h bajo una irradiancia de 14.2 mW cm^{-2}, lo que indica una reparación parcial del daño superficial. A su vez, se detectó un desplazamiento de masa del material a escala nanométrica, evidenciado por la disminución en la altura de los “picos” o irregularidades ubicadas alrededor del *scratch*, región en la cual la irradiación resulta más efectiva debido a su mayor proximidad a la superficie. Estas observaciones concuerdan con las imágenes obtenidas por microscopía óptica digital, mostradas en la Fig. 4.16 b) y c) antes y después de la exposición.

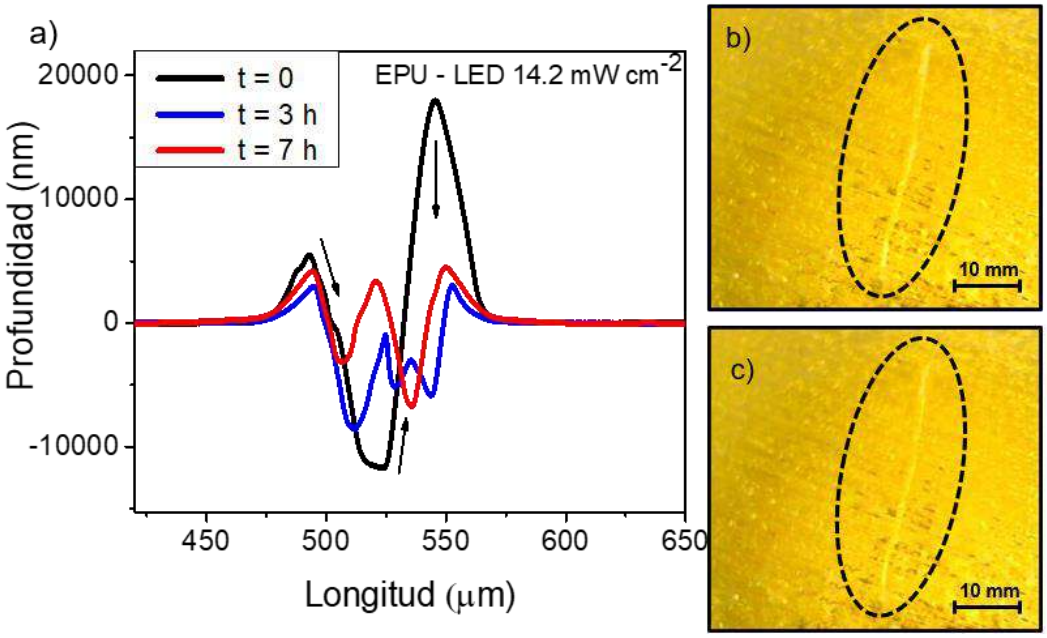


Fig. 4.16 a) Curvas de perfilometría de EPU bajo irradiación de 365 nm y 14.2 mW cm^{-2} durante 3 y 7 h. b) y c) Imagen de microscopía óptica antes y después de la irradiación.

Con el fin de optimizar el proceso de autorreparación, se incrementó la irradiancia a 43 mW cm^{-2} mediante la reducción de la distancia entre la muestra y la lámpara LED. En estas condiciones, y para el mismo tiempo de análisis (7 h), la reparación alcanzó 51 %, mientras que tras un total de 13 h de exposición se observó una reparación del 62 %, acompañada por una disminución pronunciada en la altura de las irregularidades (Fig. 4.17). Estos resultados indican que el aumento de la irradiancia favorece la eficiencia del proceso de autorreparación fotoinducida.

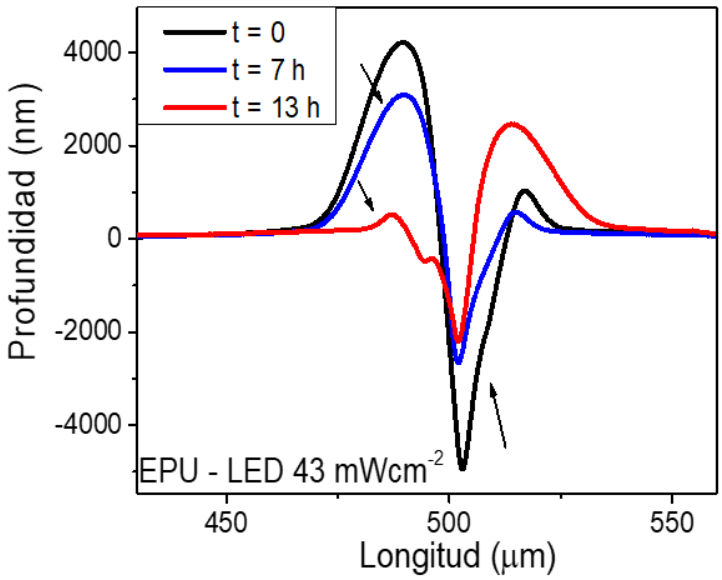


Fig. 4.17 Curvas de perfilometría de EPU bajo irradiación de 365 nm y 43 mW cm^{-2} durante 7 y 13 h.

Al evaluar los recubrimientos EPUF, la profundidad del *scratch* disminuyó en promedio 94 % utilizando una irradiancia de sólo 14.2 mW cm^{-2} durante 7 h (Fig. 4.18 a), lo que evidencia un proceso de reparación significativamente más eficiente en comparación con el recubrimiento EPU (que solo alcanzó un 13% en las mismas condiciones). Las imágenes de microscopía óptica correspondientes se muestran en la Fig. 4.18 b) y c) y los resultados se resumen en la Tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados de autorreparación fotoinducida en recubrimientos EPU y EPUF ante distintas condiciones de irradiación.

Condiciones utilizadas	**EPU**	**EPUF**
14.2 mW cm^{-2} 7 h	13 %	94 %
43 mW cm^{-2} 7 h	51 %	-
43 mW cm^{-2} 13 h	62 %	-

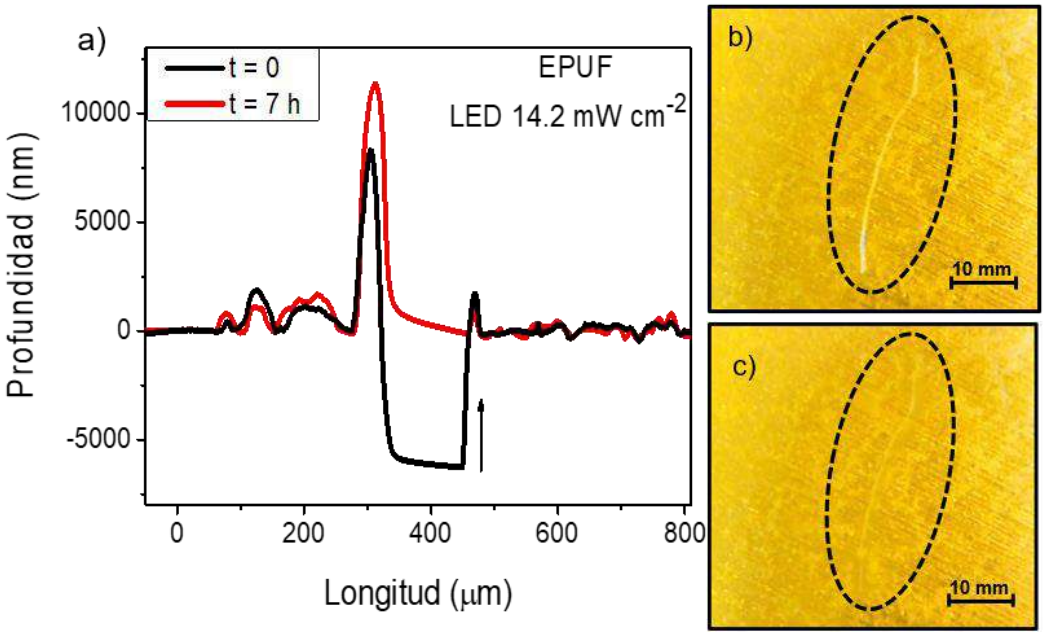


Fig. 4.18 a) Curvas de perfilometría de EPUF bajo irradiación de 365 nm y 14.2 mW cm^{-2} durante 7 h. Imagen de microscopía óptica b) antes y c) después de la irradiacion.

Con el objetivo de descartar un posible efecto térmico asociado a la radiación LED, se midió la temperatura superficial del recubrimiento durante la exposición, registrándose un valor máximo de 45 °C. Para determinar si la temperatura podría inducir por sí sola un proceso de relajación térmica, se realizó un ensayo de control manteniendo una muestra de EPUF con un *scratch* en estufa a 45 °C durante 7 h en ausencia de luz UV. En estas condiciones no se observaron cambios en la zona dañada, lo que confirma que el calor no puede inducir autorreparación en estos recubrimientos. Este comportamiento se explica por la naturaleza entrecruzada del material, que restringe la movilidad de los segmentos de cadena e impide cualquier reconfiguración estructural. Por lo tanto, se confirma que los procesos de reparación observados bajo irradiación no están asociados al calentamiento, sino a un mecanismo fotoinducido.

En el sistema estudiado, la autorreparación se activa mediante la irradiación UV, que induce la isomerización *trans-cis* del AZO. Este proceso implica cambios simultáneos en la geometría molecular y en el momento dipolar, permitiendo la conversión de energía lumínica en trabajo mecánico, tal como fue descrito por Kumar y Knoll (Kumar G. 1989;

Knoll Wolfgang 2002). Las transformaciones conformacionales generan tensiones locales y variaciones en las interacciones intermoleculares que se traducen en un aumento de la movilidad cooperativa de los segmentos poliméricos, favoreciendo la restitución del *scratch*. Este comportamiento es consistente con lo reportado por Ikeda y Yamada, quienes señalaron que la respuesta fotoinducida en redes con azobenceno se basa en el desplazamiento coordinado de dominios de cadena activados localmente por el estímulo luminoso (Ikeda 2007; Yamada et al. 2008). Resulta particularmente relevante que este fenómeno ocurra en redes entrecruzadas y de elevada Tg, donde la movilidad segmentaria global se encuentra fuertemente restringida. Aun bajo estas condiciones de rigidez estructural y anclaje a un sustrato de aluminio, la red logra superar las barreras intrínsecas del entrecruzamiento para redistribuir su masa de manera eficiente, evidenciando que la activación fotoinducida puede generar reorganizaciones locales suficientes para inducir recuperación morfológica.

El caso particular a destacar es el sistema EPUF, el cual mostró una mejora sustancial en la eficiencia de autorreparación (94% frente 13% en EPU bajo las mismas condiciones), lo que pone de manifiesto el rol determinante del diseño químico en la respuesta macroscópica. La incorporación de segmentos fluorados promueve su migración espontánea desde el volumen hacia la superficie, impulsada por la minimización de la energía superficial, lo que permite la recuperación de propiedades funcionales tras un daño superficial, fenómeno corroborado mediante XPS, y descrito previamente como estrategia de optimización superficial por Li (Yang Li et al. 2010). Dado que los *grupos azo* se encuentran covalentemente enlazados a la red, esta segregación superficial induce una co-migración de los sitios fotoactivos hacia la región donde la irradiación es más intensa, concentrando el estímulo en la zona funcionalmente más relevante. Además del efecto de enriquecimiento superficial, la presencia de cadenas fluoradas reduce la energía superficial y la densidad de interacciones cohesivas en la interfase. Esta característica se correlaciona con los resultados de

nanoindentación antes vistos, donde el recubrimiento EPUF presentó menor dureza que EPU, indicando una mayor flexibilidad local. La menor resistencia a la deformación sugiere la existencia de un entorno con mayor volumen libre, coherente también con su Tg relativamente baja respecto a sistemas fluorados convencionales. En conjunto, estas condiciones disminuyen la barrera física para el transporte de masa y facilitan que la isomerización de los *grupos azo* se traduzca eficazmente en desplazamiento de material.

De este modo, el enriquecimiento superficial en flúor no solo optimiza las propiedades interfaciales, sino que actúa como un facilitador mecánico que amplifica el efecto fotoactivo. La combinación entre la concentración de sitios fotoactivos en la superficie y la mayor movilidad local potencia el desplazamiento de masa fotoinducido, permitiendo una recuperación del *scratch* más rápida y completa. En conjunto, estos resultados demuestran que la incorporación de flúor constituye una estrategia efectiva para potenciar la autorreparación fotoinducida en recubrimientos basados en azopolímeros.

4.11 PROTECCIÓN A LA DEGRADACIÓN UV Y HUMEDAD

Para evaluar el comportamiento de los recubrimientos frente a la degradación UV y la humedad, muestras de EPU y EPUF depositadas sobre sustratos de aluminio de 1 mm de espesor fueron sometidas a condiciones aceleradas de envejecimiento en una cámara de intemperismo. Para ello, se prepararon probetas de 4 x 8 cm, las cuales se colocaron sobre portamuestras de aluminio con ventanas que permiten la exposición y se las fijaron con tapas y anillos sujetadores. En la Fig. 4.19 se observa una imagen de los portamuestras y una foto con la disposición de las muestras. Debido a la forma del portamuestras hubo zonas cubiertas por el aluminio y zonas expuestas, las cuales sirvieron para realizar los ensayos.

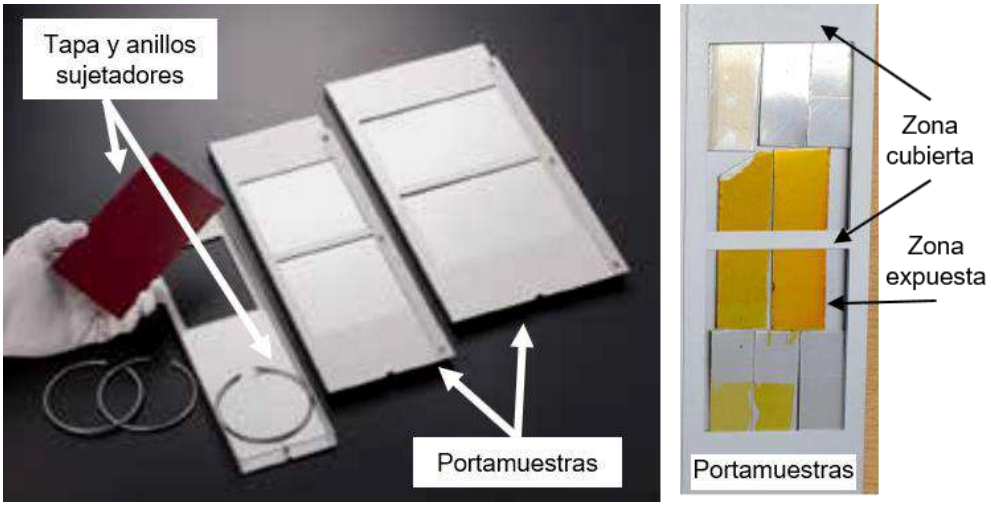


Fig. 4.19 Imagen de portamuestras de distintos tamaños según la cámara de intemperismo. Foto de la disposición de las muestras.

El protocolo de envejecimiento se seleccionó de acuerdo con la norma ASTM D4587-01, consistente en ciclos de 8 h de irradiación UV (λ = 340 nm) seguidos de 4 h de condensación de humedad relativa del 100 %, con tiempos de exposición acumulados de hasta 168 y 1000 h. Durante el ensayo, se registraron temperaturas aproximadas de 80 °C en la etapa de irradiación y de 70 °C en la etapa de humedad.

La Fig. 4.20 muestra imágenes y micrografías de los recubrimientos EPU y EPUF antes y después de la exposición por 1000 h en la cámara de intemperismo. En las imágenes c) y d) se distinguen la región expuesta y la región protegida por el portamuestras. A simple vista, la principal diferencia entre ambas zonas es una leve pérdida de brillo en la región expuesta, sin observarse cambios macroscópicos significativos en color, continuidad o integridad del recubrimiento.

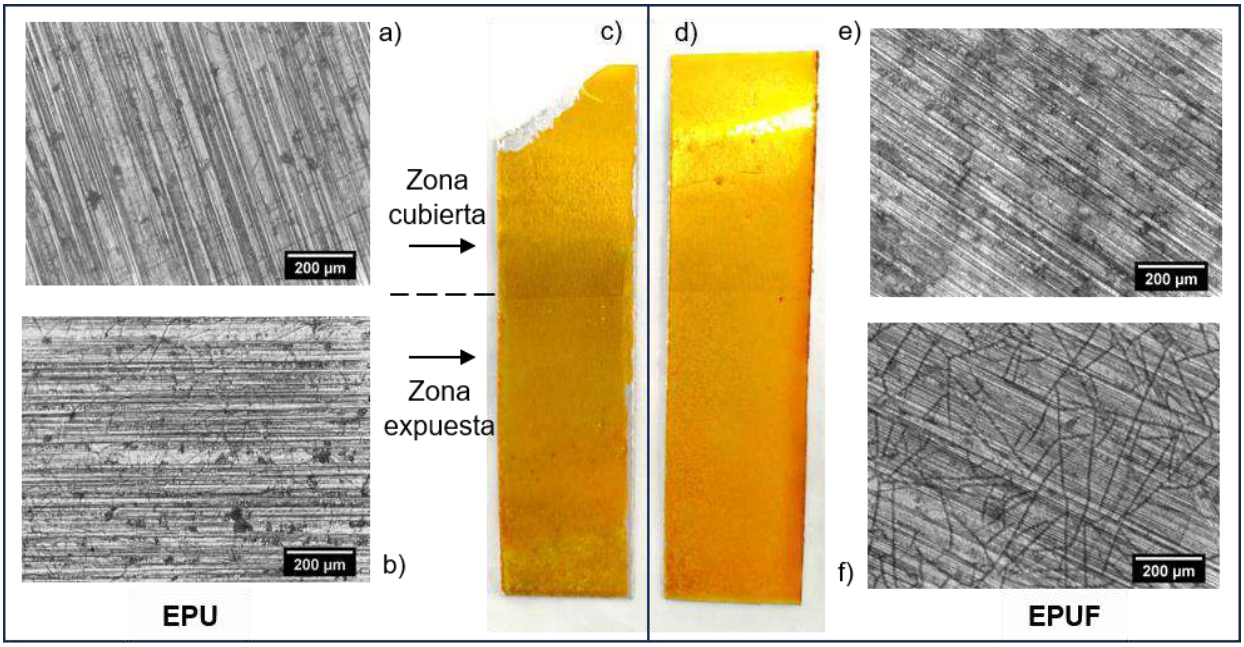


Fig. 4.20 Imágenes de los recubrimientos c) EPU y d) EPUF y micrografías ópticas por reflexión antes y después de 1000 h de exposición a- b) EPU y e-f) EPUF.

Con el fin de analizar en mayor detalle los efectos de la exposición, se realizaron observaciones mediante microscopía óptica de reflexión. Esto permitió detectar diferencias en la respuesta superficial de ambos recubrimientos. En el caso de EPU (Fig. 4.20 a y b), luego de la exposición exhibe una acentuación de la textura superficial y la aparición de irregularidades morfológicas difusas respecto de la muestra sin exponer. Por su parte, el EPUF (Fig. 4.20 e y f) presenta aparición de líneas finas y cruzadas, atribuibles a microfisuración superficial inducida por la exposición. Estas diferencias sugieren un comportamiento distinto frente al intemperismo, cuyo análisis se profundiza a continuación a partir de ensayos específicos.

A fin de comprender el origen de las diferencias morfológicas observadas, resulta pertinente considerar los mecanismos de ruptura reportados para el cromóforo fotosensible dentro de la matriz polimérica. El AZO utilizado, originalmente un 4-(fenilazo)fenol, se encuentra integrado covalentemente a la red mediante un enlace uretano. Esta modificación química es fundamental: mientras que el grupo hidroxilo (OH) original actúa como un dador de electrones fuerte, su transformación en un grupo

uretano (NH–CO–O) altera la densidad electrónica del sistema (Rau 1990). En el uretano, los pares de electrones del oxígeno entran en resonancia con el grupo carbonilo (C=O), el cual ejerce un efecto atractor de electrones, reduciendo la capacidad dadora del sustituyente hacia el anillo aromático. Esta disminución en la fuerza dadora del sustituyente, al pasar de un fenol libre a un grupo uretano, tiene un impacto directo en la estabilidad del cromóforo. A diferencia del AZO puro, el grupo uretano actúa como un dador más moderado, lo que incrementa la estabilidad del enlace *azo-uretano* (A) frente a la disociación (Fig. 4.21). Este cambio en el entorno electrónico, sumado al anclaje a la red entrecruzada, genera una barrera energética mayor para la ruptura homolítica en comparación con el AZO libre, retardando efectivamente el inicio de los procesos degradativos.

Bajo la radiación UV, si bien el enlace *azo-benceno* (B), carente de sustituyentes estabilizadores, sigue siendo el sitio preferencial de ruptura según el modelo de Nguyen y Saleh (Fig. 4.21), la velocidad de este proceso se ve disminuida por la robustez de la matriz. Aun cuando se produce la formación de radicales, el “efecto jaula” de la red de epoxi-poliuretano favorece la recombinación de las especies radicalarias antes de que puedan difundir hacia el seno del material (Franck y Rabinowitsch 1934). No obstante, cuando la energía absorbida supera el umbral de estabilidad, se inicia un proceso de degradación en dos etapas que conduce a la liberación de nitrógeno y a la formación de radicales libres aromáticos (Nguyen y Saleh 2020). En presencia de oxígeno y humedad, aquellas especies que logran escapar a la recombinación inician reacciones de propagación que derivan en la fotooxidación de la matriz polimérica. Este mecanismo genera hidroperóxidos que evolucionan a grupos hidroxilo, así como radicales alcoxilo que incrementan la presencia de grupos carbonilo (Bierwagen 1987; Wilhelm y Gardette 1997). De este modo, la funcionalización covalente no solo otorga fotoactividad, sino que actúa como un mecanismo de protección intrínseco que, aunque no anula la degradación, preserva la integridad del recubrimiento por periodos prolongados.

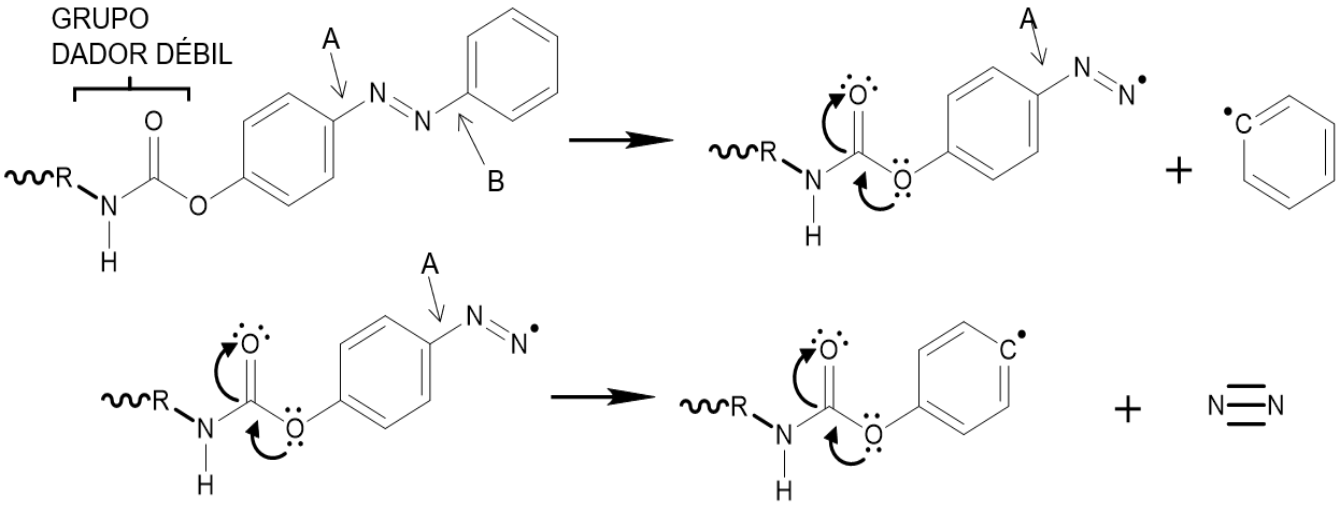


Fig. 4.21 Reacciones de iniciación de degradación radicalaria.

Tras el envejecimiento acelerado, las muestras fueron caracterizadas mediante FTIR, DSC, TGA, ángulo de contacto y perfilometría de contacto. En la Tabla 4.7 se resumen los principales resultados correspondientes a la temperatura de transición vítrea (Tg), ángulo de contacto (AC) y rugosidad aritmética promedio (RA).

Tabla 4.7 Resultados para muestras degradadas de EPU y EPUF.

	EPU			**EPUF**		
	Tg (°C)	**AC (°)**	**RA (nm)**	**Tg (°C)**	**AC (°)**	**RA (nm)**
t = 0	126	95	107.4	129	105	116.2
168 h	132			117		
1000 h	138	66	95.21	113	63	795.9
Δ	**+ 10 %**	**- 30 %**	**- 11 %**	**- 12 %**	**- 40 %**	**+ 585 %**

El análisis mediante FTIR (rango MIR, modo ATR) permitió monitorear la evolución de los productos de degradación en función del tiempo de exposición. En los espectros obtenidos (Fig. 4.22), se observa para ambos sistemas un incremento en la intensidad de las bandas centradas en 1680 cm^{-1} y 3330 cm^{-1} (vibraciones de estiramiento de los grupos carbonilo e hidroxilo, respectivamente), manifestado en el aumento de la intensidad de los picos al comparar las curvas de la muestra sin exponer (curva negra)

con aquella tras 1000 h de ensayo (curva roja). La aparición de estas señales confirma la formación de productos de oxidación resultantes del ataque radicalario iniciado por la disociación del *grupo azo*, tal como se anticipó en el mecanismo de degradación propuesto anteriormente.

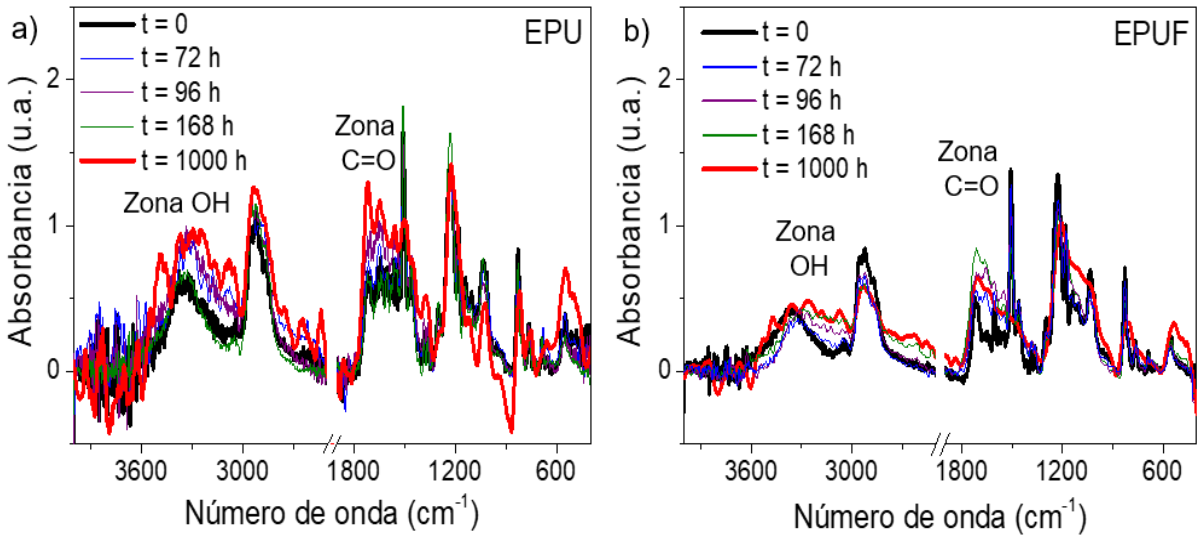


Fig. 4.22 Evolución de espectros de FTIR de recubrimientos EPU y EPUF expuestos en cámara de intemperismo.

Para facilitar la comparación de la evolución temporal de estos productos de degradación, se construyeron histogramas de los índices de carbonilo e hidroxilo, normalizados respecto a sus valores iniciales (Fig. 4.23). En ellos se observa que, si bien ambos sistemas presentan una tendencia creciente con el tiempo de exposición, el incremento en el sistema EPU (representado por las barras naranjas) es significativamente más pronunciado que en el EPUF (barras violetas), especialmente tras 1000 h de ensayo. Esta mayor acumulación de productos de oxidación en el EPU sugiere una mayor susceptibilidad de su red frente al intemperismo acelerado en comparación con el sistema funcionalizado con cadenas fluoradas.

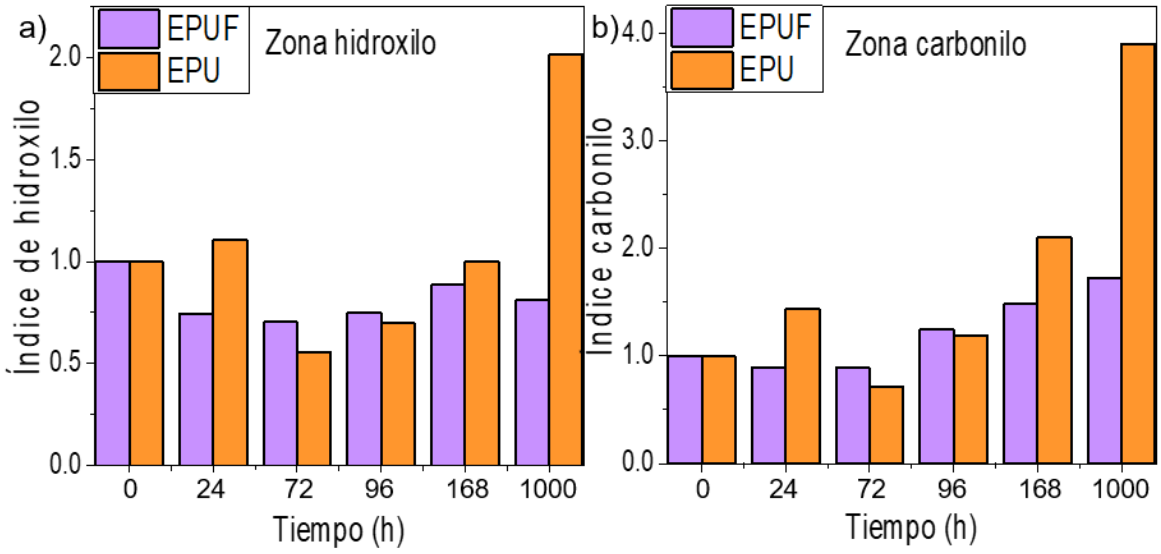


Fig. 4.23 Gráfico de barras de índice de hidroxilo y carbonilo de EPU y EPUF expuestos en cámara de intemperismo.

Complementariamente, se evaluó el impacto de estas modificaciones químicas sobre la movilidad segmentaria mediante la determinación de la Tg por DSC de los recubrimientos raspados del sustrato de aluminio tras 168 y 1000 h de exposición (Tabla 4.7). En el sistema EPU, se registró un incremento de aproximadamente un 10 % en la Tg luego del envejecimiento, lo cual guarda una estrecha correlación con la elevada formación de grupos oxigenados observada por FTIR. Este aumento de la Tg sugiere que los radicales generados tras la expulsión de nitrógeno del AZO poseen la movilidad suficiente en la matriz EPU para encontrar sitios reactivos y generar nuevos puntos de entrecruzamiento, aumentando la densidad de la red, lo que es consistente con lo señalado por Ayer y Rabek. Estos autores describen que los radicales generados durante la foto-oxidación pueden recombinarse en el estado sólido, dando lugar a una densificación de la red que restringe la movilidad segmentaria (Rabek 1995; Ayer et al. 2016). En consecuencia, estos hallazgos sugieren que la degradación en el sistema EPU no se limita únicamente a la escisión de cadenas, sino que incluye procesos de

entrecruzamiento secundario que densifican parcialmente la red polimérica, elevando así su Tg.

En contraste, el recubrimiento EPUF presentó una disminución de la Tg de aproximadamente un 12 % tras 1000 h de exposición (Tabla 4.7). Este resultado, sumado a los incrementos menos pronunciados en los índices de oxidación del FTIR (Fig. 4.23), indica que en el sistema fluorado predominan los procesos de escisión de cadenas por sobre las reacciones de recombinación. Esta diferencia fundamental sugiere que la presencia de flúor no solo limita la extensión de la oxidación superficial, sino que altera la ruta de degradación predominante en la red polimérica.

Este comportamiento diferencial en el EPUF puede explicarse por el efecto estabilizante de los grupos fluorados, asociado tanto a la elevada energía de enlace C–F (≈485 kJ mol^{-1}), superior a la de los enlaces C–H (≈413 kJ mol^{-1}), como a su marcado efecto de atracción de electrones. Giannetti destaca que la alta energía de disociación del enlace C–F reduce significativamente la probabilidad de ruptura homolítica bajo condiciones de envejecimiento térmico o fotoinducido (Giannetti 2005). Si bien la degradación en el sistema fluorado puede iniciarse en sitios más lábiles, como los enlaces C–H o C–C adyacentes a las unidades fluoradas o en los segmentos uretano y éter, los radicales generados en estas posiciones se ven parcialmente estabilizados por la presencia de flúor. Esta estabilización limita la propagación de las reacciones radicalarias, justificando la menor acumulación de productos de oxidación observada previamente por FTIR.

Si bien el análisis térmico confirma la mayor estabilidad estructural de la red EPUF, la protección del volumen del material parece estar vinculada a una respuesta dinámica en la interfase. En este sentido, los grupos fluorados tienden a migrar hacia la interfase aire-polímero, donde actúan como un blindaje químico y estérico, disminuyendo la accesibilidad de la matriz a especies reactivas como oxígeno y agua (Banks et al. 1994). Esta protección física en la superficie contribuye a preservar la integridad del recubrimiento, aunque conlleva una degradación selectiva de la propia capa enriquecida

en flúor. Esta interpretación se ve respaldada por el análisis FTIR de EPUF, particularmente en la región comprendida entre 1000 y 1300 cm^{-1} (Fig. 4.24), donde se observa una disminución de la intensidad y nitidez de las bandas asociadas a especies fluoradas tras la exposición. Este fenómeno sugiere una modificación química o reorganización de los grupos fluoroalquílicos en la superficie más externa, lo cual, si bien altera la topografía superficial, actúa como un mecanismo de sacrificio que previene una degradación masiva de la estructura global del recubrimiento.

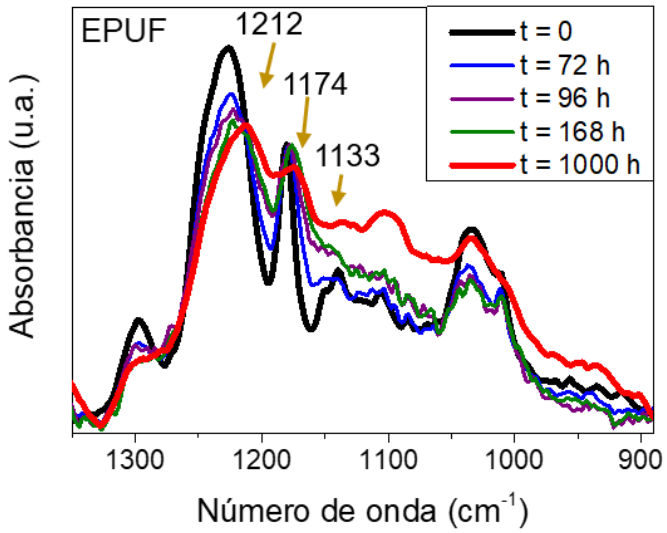


Fig. 4.24 Espectro de FTIR de EPUF con degradación, zona de 1000 a 1300 cm^{-1}.

Para corroborar el impacto de las modificaciones químicas en la estabilidad térmica global, se realizaron ensayos de TGA de los recubrimientos tras 1000 h de exposición (Fig. 4.25). En ambos sistemas se observa un leve desplazamiento de la temperatura de inicio de degradación (T_{onset}) hacia menores valores. Específicamente, para EPU disminuyó de 271 a 268 °C (1 %), mientras que para EPUF el descenso fue de 275 a 267 °C (3 %). Este comportamiento indica que la exposición a la radiación UV y la humedad induce modificaciones químicas que generan segmentos estructurales más lábiles o de menor peso molecular. Estas especies, vinculadas a la degradación de grupos fotosensibles como el AZO y en concordancia con los procesos oxidativos

detectados por FTIR, poseen menor estabilidad y se volatilizan prematuramente durante el calentamiento. Como consecuencia del daño acumulado, se observa también una disminución del residuo final respecto al material sin degradar, lo que sugiere una reducción de la estabilidad térmica global de la red.

Sin embargo, la diferencia más notoria entre ambos sistemas se evidencia en las curvas de la derivada de la pérdida de masa (DTG). En el caso del EPU, el perfil de degradación se mantiene esencialmente similar al del material inicial, registrándose únicamente el desplazamiento de la T_{onset} y la reducción del residuo ya mencionados. Por el contrario, la DTG del EPUF degradado exhibe una modificación profunda en su cinética de descomposición. Tras una pérdida de masa inicial (iniciada a una menor T_{onset}), la curva de masa presenta una meseta definida entre 400 y 600 °C, donde la DTG muestra una clara estabilización del ritmo de degradación. Este comportamiento confirma que la fracción fluorada actúa como una estructura de mayor estabilidad que sobrevive a la degradación de los segmentos más lábiles, retrasando el colapso final del material hasta temperaturas superiores a los 600 °C.

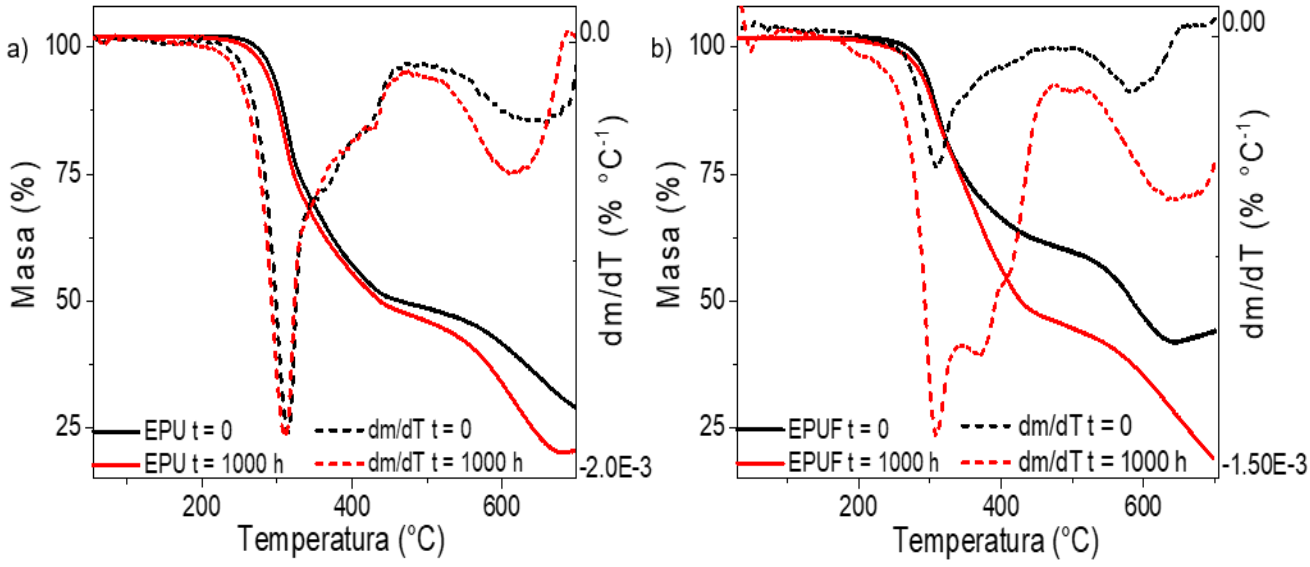


Fig. 4.25 Curvas de TGA y derivada (DTG) de EPU y EPUF antes y después de la exposición en la cámara de intemperismo 1000 h.

La degradación química y estructural analizada anteriormente tiene un impacto directo en las propiedades de superficie de los recubrimientos. Se evaluó la mojabilidad mediante la medición del ángulo de contacto (AC) y la topografía a través de la rugosidad promedio (RA) por perfilometría. Las mediciones de AC estático se realizaron antes y después de 1000 h de envejecimiento empleando gotas 5 µL de agua Milli-Q de sobre los recubrimientos depositados sobre sustrato de aluminio. En ambos sistemas se observó una disminución del ángulo de contacto, de 30 % para EPU y de 40 % para EPUF (Tabla 4.7), lo que indica una transición hacia un comportamiento superficial más hidrofílico.

Esta variación se asocia con la incorporación de grupos polares generados durante el proceso de degradación, en concordancia con el aumento de las señales correspondientes a hidroxilos y carbonilos observado por FTIR. En el caso de EPUF, la mayor disminución del ángulo de contacto puede atribuirse a la modificación química de la superficie. Este fenómeno, que a primera vista parece contradictorio con la mayor estabilidad de su red, se explica por la degradación selectiva de la capa enriquecida en flúor que se mencionó en el análisis de los espectros FTIR (Fig. 4.24). Al alterarse los grupos fluoroalquílicos de la interfase, el recubrimiento pierde su principal barrera contra la mojabilidad.

Este deterioro superficial se manifiesta físicamente en un incremento notable de la rugosidad. Antes del ensayo, EPU y EPUF presentaban valores de rugosidad similares. Sin embargo, tras 1000 h de envejecimiento, EPU exhibió una leve disminución de la rugosidad (≈11 %), mientras que EPUF mostró un incremento pronunciado, del orden del 585 % (Tabla 4.7). La evolución de este parámetro puede observarse en la Fig. 4.26.

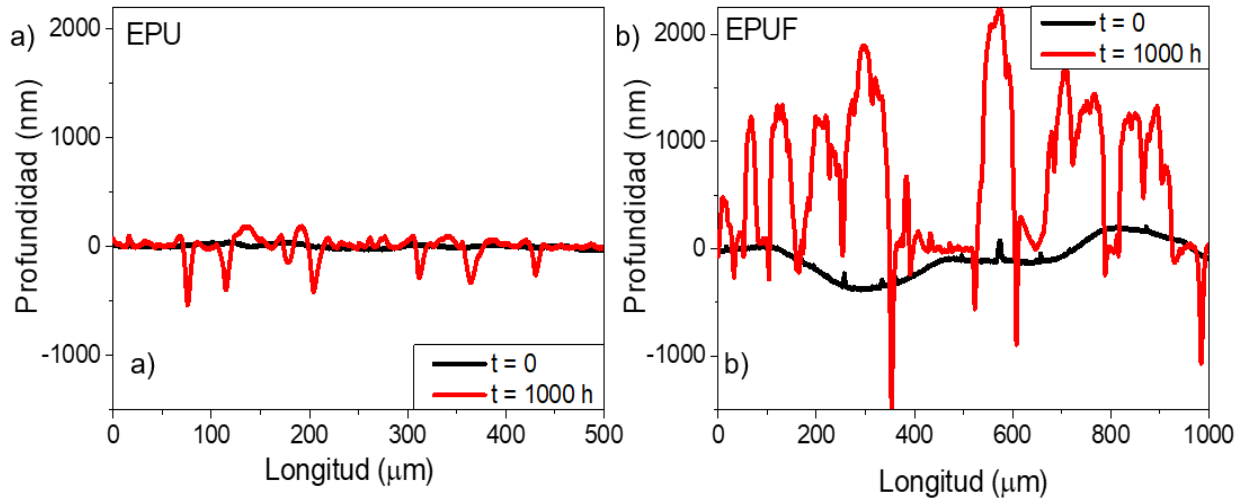


Fig. 4.26 Rugosidad de: a) EPU y b) EPUF a t = 0 y 1000 h de exposición. Medidas realizadas por perfilometría.

El marcado incremento de la rugosidad en el sistema fluorado, ya evidenciado en las imágenes de microscopía (Fig. 4.20), es consecuencia de la erosión de la capa superficial y de la exposición de una morfología más irregular tras el ataque radicalario. De acuerdo con el modelo de Wenzel, el aumento de la rugosidad en una superficie que ha perdido su carácter químico hidrofóbico (debido a la disminución del contenido de flúor) favorece la reducción del ángulo de contacto. En consecuencia, la pérdida de hidrofobicidad en el EPUF no implica un colapso estructural del material, sino la degradación del “blindaje” superficial de sacrificio, que cumple su función protectora del volumen de la red a expensas de la integridad de la interfase aire-polímero.

En conclusión, el análisis muestra que ambos sistemas reaccionan de forma distinta al intemperismo. En el EPU, la degradación ocurre creando una red rígida por entrecruzamiento que afecta la flexibilidad del material. Por el contrario, en el EPUF, la alta energía del enlace C–F y la migración del flúor a la superficie generan una barrera protectora eficaz. Aunque este “blindaje” se desgasta, aumentando la rugosidad y bajando la hidrofobicidad superficial, logra frenar el daño hacia el interior del recubrimiento. Así, la incorporación de flúor no solo retrasa la oxidación, sino que ayuda

a mantener la estabilidad térmica y mecánica de la red, prolongando la vida útil del material frente a la exposición ambiental.

4.12 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se desarrollaron recubrimientos de matriz epoxi-isocianato funcionalizada covalentemente con AZO y cadenas fluoradas. A partir de los precursores sintetizados en el capítulo 3, la técnica de aerografía permitió obtener películas homogéneas y continuas sobre distintos sustratos. Los recubrimientos obtenidos mostraron buena uniformidad superficial y conservaron su integridad estructural durante los ensayos térmicos, mecánicos y fotoinducidos realizados en este trabajo.

La incorporación covalente del cromóforo AZO otorgó a los materiales una funcionalidad fotoactiva efectiva. La isomerización reversible *trans-cis* no solo se evidenció en cambios cromáticos reversibles, sino que actuó como un verdadero motor molecular capaz de inducir reorganización estructural en la región superficial. Esta reorganización se manifestó en la modulación reversible de la mojabilidad, en la disminución fotoinducida de la rugosidad y en la reparación de daños superficiales. La irradiación UV promovió movilidad local de las cadenas con generación de tensiones internas que impulsan el flujo de material hacia zonas dañadas, permitiendo la autorreparación eficiente de *scratchs* y la restauración de la continuidad del recubrimiento.

Un aspecto central fue la influencia de las cadenas fluoradas en la organización interfacial. El análisis por XPS confirmó su migración preferencial hacia la superficie durante el curado, impulsada por la baja energía superficial del flúor. Esta reorganización generó una hidrofobicidad inicial elevada y estableció una composición química diferenciada en los primeros nanómetros del material. Sin embargo, su rol no se limitó a un efecto pasivo de reducción de energía superficial. La presencia de

cadenas largas fluoradas introdujo una mayor libertad conformacional en la región superficial, favoreciendo la movilidad local de la red. Este efecto de las cadenas se evidenció en una recuperación más eficiente del ángulo de contacto fotoinducido y en una reducción de la dureza respecto al sistema no fluorado. Asimismo, la Tg del sistema modificado se mantuvo en valores comparables al EPU, indicando que la incorporación de flúor no rigidizó la red, sino que la flexibilidad de las cadenas contribuyó a un balance entre cohesión estructural y dinamismo superficial.

Un hallazgo central de este trabajo es el efecto sinérgico entre la funcionalización con las cadenas fluoradas y el AZO. La baja energía superficial del flúor favorece la segregación interfacial y optimiza la localización de los *grupos azo* en la región activa, mientras que la mayor movilidad superficial facilita la respuesta fotoinducida. Como resultado, la irradiación lumínica se aprovechó de manera eficiente, magnificando procesos como la reversibilidad de la mojabilidad y la autorreparación.

En el sistema EPUF, la autorreparación presentó una eficiencia particularmente destacable. La irradiación UV no solo activó la isomerización del AZO, sino que promovió un proceso de co-migración de masa desde regiones adyacentes hacia el interior de los *scratchs*, favorecido por la mayor movilidad superficial inducida por los segmentos fluorados. Esto evidencia que la funcionalización fluorada no actúa únicamente como modificador de energía superficial, sino también como facilitador cinético del proceso de reparación.

Finalmente, los ensayos de degradación por intemperismo acelerado demostraron que el diseño molecular propuesto ofrece una protección integral. Mientras el AZO actúa como un filtro UV intrínseco, el flúor opera como un blindaje de sacrificio. Esta combinación limita la foto-oxidación y la penetración de humedad, preservando la estabilidad térmica y estructural de la red a largo plazo.

En conjunto, los resultados demuestran que la incorporación de cadenas fluoradas no constituye únicamente una estrategia para aumentar la hidrofobicidad, sino un elemento estructural que modula la movilidad de la red y amplifica la funcionalidad fotoactiva del azobenceno. Esta sinergia valida la estrategia de diseño para el desarrollo de recubrimientos inteligentes capaces de combinar respuesta fotoinducida, autorreparación y protección a la intemperie.

4.13 REFERENCIAS

Améduri, Bruno. 2020. “The Promising Future of Fluoropolymers.” *Macromolecular Chemistry and Physics* 221 (8): 1900573. https://doi.org/10.1002/macp.201900573.

Améduri, Bruno. 2023. “Fluoropolymers as Unique and Irreplaceable Materials: Challenges and Future Trends in These Specific Per or Poly-Fluoroalkyl Substances.” *Molecules* 28 (22): 7564. https://doi.org/10.3390/molecules28227564.

Ashida, K., and Kurt C. Frisch. 1972. “Modified Isocyanurate Foams. II: Preparation and Properties of Epoxy-Isocyanurate Foams by Means of a Two-Step Process.” *Journal of Cellular Plastics* 8 (4): 194–200. https://doi.org/10.1177/0021955X7200800405.

Ayer, Mathieu A., Yoan C. Simon, and Christoph Weder. 2016. “Azo-Containing Polymers with Degradation On-Demand Feature.” *Macromolecules* 49 (8): 2917–27. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00418.

Bajpai, Ankur, James R. Davidson, and Colin Robert. 2021. “Studies on the Modification of Commercial Bisphenol-A-Based Epoxy Resin Using Different Multifunctional Epoxy Systems.” *Applied Mechanics* 2 (2): 419–30. https://doi.org/10.3390/applmech2020023.

Bakker, Sterre, Esmee de Korver, Michel Fransen, et al. 2023. “Optical Patterning in Photoresponsive Azobenzene-Based Waterborne Coatings.” *ACS Applied Optical Materials* 1 (1): 403–11. https://doi.org/10.1021/acsaom.2c00083.

Bakry, Ahmed, Renato Aversano, Lucio D’Ilario, et al. 2016. “Flexible Aliphatic Poly(Isocyanurate–Oxazolidone) Resins Based on Poly(Ethylene Glycol) Diglycidyl Ether and 4,4′-Methylene Dicyclohexyl Diisocyanate.” *Journal of Applied Polymer Science* 133 (19). https://doi.org/10.1002/app.43404.

Banks, R. E., B. E. Smart, and J. C. Tatlow, eds. 1994. *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications*. Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-1202-2.

Barrett, Christopher J., Jun-ichi Mamiya, Kevin G. Yager, and Tomiki Ikeda. 2007. “Photo-Mechanical Effects in Azobenzene-Containing Soft Materials.” *Soft Matter* 3 (10): 1249–61. https://doi.org/10.1039/B705619B.

Bennett, J. M. 1992. “Recent Developments in Surface Roughness Characterization.” *Measurement Science and Technology* 3 (12): 1119. https://doi.org/10.1088/0957-0233/3/12/001.

Bhatnagar, M. S. 1993. “Epoxy Resins from 1980 to Date. Part 1.” *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 32 (1–2): 53–113. https://doi.org/10.1080/03602559308020155.

Bhushan, Bharat, and Xiaodong Li. 2003. “Nanomechanical Characterisation of Solid Surfaces and Thin Films.” *International Materials Reviews* 48 (3): 125–64. https://doi.org/10.1179/095066003225010227.

Bierwagen, G. P. 1987. *The Science of Durability of Organic Coatings: A Foreword*. 15: 179–95. https://doi.org/10.1016/0033-0655(87)85009-4.

Brady, Robert F., and Carl L. Aronson. 2003. “Elastomeric Fluorinated Polyurethane Coatings for Nontoxic Fouling Control.” *Biofouling* 19 (sup1): 59–62. https://doi.org/10.1080/0892701031000061741.

Brown, Cameron L., Meredith H. Barbee, Jeong Hoon Ko, Heather D. Maynard, and Stephen L. Craig. 2017. “Writing Without Ink: A Mechanically and Photochemically Responsive PDMS Polymer for Science Outreach.” *Journal of Chemical Education* 94 (11): 1752–55. https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.6b00806.

Burnworth, Mark, Liming Tang, Justin R. Kumpfer, et al. 2011. “Optically Healable Supramolecular Polymers.” *Nature* 472 (7343): 334–37. https://doi.org/10.1038/nature09963.

Caclamanis, Juan Pablo, Gabriela Clarisa Campos, Ileana Zucchi, Silvia Cere, María José Galante, and Valeria Pettarin. 2025. “Recyclable Epoxy-Amine Coating Modified with an Azobenzene for Light-Activated Damage Repair and Enhanced Degradation Resistance.” *Express Polymer Letters* 19 (11): 1188–201. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2025.87.

Camino, G., and L. Costa. 1988. *Performance and Mechanisms of Fire Retardants in PolymerswA Review*. 20 (3–4): 271–94. https://doi.org/10.1016/0141-3910(88)90073-0.

Cao, Jie, Zhiping Zhu, Yi Zhou, Xiyao Shi, Tian Tang, and Mengting Wu. 2023. “Analysis and Discussion on the Surface Enrichment of Fluorine Atoms in Fluorocarbon Antifouling Flashover Coating.” *Materials Letters* 346 (September): 134479. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134479.

Cassie, A. B. D., and S. Baxter. 1944. “Wettability of Porous Surfaces.” *Transactions of the Faraday Society* 40: 546. https://doi.org/10.1039/tf9444000546.

Chattopadhyay, D. K., and Dean C. Webster. 2009. “Thermal Stability and Flame Retardancy of Polyurethanes.” *Progress in Polymer Science* 34 (10): 1068–133. https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.06.002.

Chen, Mingsen, Bingjian Yao, Michael Kappl, et al. 2020. “Entangled Azobenzene-Containing Polymers with Photoinduced Reversible Solid-to-Liquid Transitions for Healable and Reprocessable Photoactuators.” *Advanced Functional Materials* 30 (4): 1906752. https://doi.org/10.1002/adfm.201906752.

Chen, Yutong, Chuan Luo, Faqi Hu, Zhenkai Huang, and Kan Yue. 2023. “Recent Advances in Fluorinated Polymers: Synthesis and Diverse Applications.” *Science China Chemistry* 66 (12): 3347–59. https://doi.org/10.1007/s11426-023-1831-8.

Chiantore, Oscar, Massimo Lazzari, Mauro Aglietto, Valter Castelvetro, and Francesco Ciardelli. 2000. “Photochemical Stability of Partially Fluorinated Acrylic Protective Coatings I. Poly(2,2,2-Trifluoroethyl Methacrylate) and Poly(1H,1H,2H,2H-Perfluorodecyl Methacrylate-*Co*-2-Ethylhexyl Methacrylate)s.” *Polymer Degradation and Stability* 67 (3): 461–67. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00146-9.

Chiodini, Stefano, Fabio Borbone, Stefano L. Oscurato, Pablo D. Garcia, and Antonio Ambrosio. 2024. “Light-Induced Modulation of Viscoelastic Properties in Azobenzene Polymers.” *Nanophotonics* 13 (2): 229–38. https://doi.org/10.1515/nanoph-2023-0728.

Cook, Robert F., and Michelle L. Oyen. 2007. “Nanoindentation Behavior and Mechanical Properties Measurement of Polymeric Materials.” *International Journal of Materials Research* 98 (5): 370–78. https://doi.org/10.3139/146.101480.

Cooper, David A., and Patricia L. Corcoran. 2010. “Effects of Mechanical and Chemical Processes on the Degradation of Plastic Beach Debris on the Island of Kauai, Hawaii.” *Marine Pollution Bulletin* 60 (5): 650–54. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2009.12.026.

Despres, A., A. Pizzi, and L. Delmotte. 2006. “13C NMR Investigation of the Reaction in Water of UF Resins with Blocked Emulsifiable Isocyanates.” *Journal of Applied Polymer Science* 99 (2): 589–96. https://doi.org/10.1002/app.22498.

Diblíková, Linda, Alena Koukalová, Jan Kudláček, Michal Zoubek, and František Herrmann. 2015. “Properties of Functional Epoxy Coatings Modified by Carbon Nanoparticles.” *Solid State Phenomena* 227: 127–30. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.227.127.

Dinu, Roxana, Anastasiia Pidvoronia, Ugo Lafont, Olivier Damiano, and Alice Mija. 2023. *High Performance, Recyclable and Sustainable by Design Natural Polyphenol-Based Epoxy Polyester Thermosets*. March 20. https://doi.org/10.1039/D2GC04414E.

Duca, Mariana D., Carmina L. Plosceanu, and Tatiana Pop. 1998. “Effect of X-Rays on Poly(Vinylidene Fluoride) in X-Ray Photoelectron Spectroscopy.” *Journal of Applied Polymer Science* 67 (13): 2125–29. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980328)67:13%253C2125::AID-APP2%253E3.0.CO;2-G.

Duparre, Angela, and Gunther Notni. 1999. “Multitype Surface and Thin Film Characterization Using Light Scattering, Scanning Force Microscopy, and White Light Interferometry.” *Optical Metrology: A Critical Review* 10294 (July): 185–203. https://doi.org/10.1117/12.351662.

Edinger, David, Susanne M. Fischer, and Christian Slugovc. 2024. “Functionalized Electron-Rich Pyridines as Initiators for the Epoxy Homopolymerization.” *Macromolecular Chemistry and Physics* 225 (2): 2300299. https://doi.org/10.1002/macp.202300299.

El Halabieh, R. H., Ozzy Mermut, and C. J. Barrett. 2004. “Using Light to Control Physical Properties of Polymers and Surfaces with Azobenzene Chromophores.” *Pure and Applied Chemistry* 76 (7–8): 1445–65. https://doi.org/10.1351/pac200476071445.

Fan, Xuerong, Zheng Liu, Shuangshuang Wang, and Junwei Gu. 2023. “Low Dielectric Constant and Highly Intrinsic Thermal Conductivity Fluorine-Containing Epoxy Resins with Ordered Liquid Crystal Structures.” *SusMat* 3 (6): 877–93. https://doi.org/10.1002/sus2.172.

Farkas, Adalbert, and Paul F. Strohm. 1968. “Imidazole Catalysis in the Curing of Epoxy Resins.” *Journal of Applied Polymer Science* 12 (1): 159–68. https://doi.org/10.1002/app.1968.070120115.

Fedele, Chiara, Tero-Petri Ruoko, Kim Kuntze, Matti Virkki, and Arri Priimagi. 2022. “New Tricks and Emerging Applications from Contemporary Azobenzene Research.” *Photochemical & Photobiological Sciences* 21 (10): 1719–34. https://doi.org/10.1007/s43630-022-00262-8.

Franck, J., and E. Rabinowitsch. 1934. “Some Remarks about Free Radicals and the Photochemistry of Solutions.” *Transactions of the Faraday Society* 30 (0): 120–30. https://doi.org/10.1039/TF9343000120.

Galante, María J., and Roberto J. J. Williams. 1995. “Polymer Networks Based on the Diepoxide–Diisocyanate Reaction Catalyzed by Tertiary Amines.” *Journal of Applied Polymer Science* 55 (1): 89–98. https://doi.org/10.1002/app.1995.070550109.

Galvan-Gonzalez, A., K. D. Belfield, G. I. Stegeman, et al. 2000. “Photostability Enhancement of an Azobenzene Photonic Polymer.” *Applied Physics Letters* 77 (14): 2083–85. https://doi.org/10.1063/1.1313809.

García-Amorós, Jaume, and Dolores Velasco. 2012. “Recent Advances towards Azobenzene-Based Light-Driven Real-Time Information-Transmitting Materials.” *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 8: 1003–17. https://doi.org/10.3762/bjoc.8.113.

Ge, Z. Y., Z. Q. Tao, G. Li, J. P. Ding, L. Fan, and S. Y. Yang. 2011. “Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Epoxy Resins.” *Journal of Applied Polymer Science* 120 (1): 148–55. https://doi.org/10.1002/app.32911.

Giannetti, Enzo. 2005. “Thermal Stability and Bond Dissociation Energy of Fluorinated Polymers: A Critical Evaluation.” *Journal of Fluorine Chemistry*, A Special Issue in Honour of Professor Richard D. Chambers FRS on the occasion of his 70th Birthday, vol. 126 (4): 623–30. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2005.01.008.

Good, Robert J. 1992. “Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review.” *Journal of Adhesion Science and Technology* 6 (12): 1269–302. https://doi.org/10.1163/156856192X00629.

Gujrati, Abhijeet, Subarna R. Khanal, Lars Pastewka, and Tevis D. B. Jacobs. 2018. “Combining TEM, AFM, and Profilometry for Quantitative Topography Characterization Across All Scales.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (34): 29169–78. https://doi.org/10.1021/acsami.8b09899.

Guo, Jack. 2020. *Wettability of Nanoparticle Decorated Surfaces*. University of Groningen. https://doi.org/10.33612/diss.134698894.

Gupta, Alka, Reena Singhal, and A. K. Nagpal. 2005. “Reactive Blends of Epoxy Resin (DGEBA) Crosslinked by Anionically Polymerized Polycaprolactam. II. Mechanical and Electrical Properties.” *Journal of Applied Polymer Science* 96 (2): 537–49. https://doi.org/10.1002/app.21476.

Han, J. L., K. H. Hsieh, and W. Y. Chiu. 1993. “Kinetics of Curing Reaction of Epoxide Catalyzed by Tertiary Amine.” *Journal of Applied Polymer Science* 50 (6): 1099–106. https://doi.org/10.1002/app.1993.070500618.

Harrison, James M., Dina Goldbaum, T. Christopher Corkery, Christopher J. Barrett, and Richard R. Chromik. 2015. “Nanoindentation Studies to Separate Thermal and Optical Effects in Photo-Softening of Azo Polymers.” *Journal of Materials Chemistry C* 3 (5): 995–1003. https://doi.org/10.1039/C4TC02336F.

He, Jianmin, Meng Li, Dongxu Li, et al. 2022. “Fabrication of Azobenzene Non-Covalent Bonding Grafting Graphene Composite and Its Application in Weathering and Corrosion Resistant Polyurethane Coating.” *Polymer Degradation and Stability* 206 (December): 110157. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110157.

Heise, M. S., and G. C. Martin. 1989. “Curing Mechanism and Thermal Properties of Epoxy-Imidazole Systems.” *Macromolecules* 22 (1): 99–104. https://doi.org/10.1021/ma00191a020.

Hougham, Gareth, Patrick E. Cassidy, Ken Johns, and Theodore Davidson, eds. 2002. *Fluoropolymers 1: Synthesis*. Springer US. https://doi.org/10.1007/b114559.

Ichikawa, Ryoji, Eisuke Nagata, and Hideyuki Nakano. 2015. “Reversible Colour Changes of Binary Films Composed of Azobenzene-Based Amorphous Molecular Materials and p-Toluene Sulfonic Acid in Response to Exhaled Breath.” *RSC Advances* 5 (4): 2934–37. https://doi.org/10.1039/C4RA10360B.

Ikeda, Tomiki. 2007. *Photomechanics of Liquid‐Crystalline Elastomers and Other Polymers*. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200602372.

Ikeda, Tomiki, and Osamu Tsutsumi. 1995. “Optical Switching and Image Storage by Means of Azobenzene Liquid-Crystal Films.” *Science* 268 (5219): 1873–75. https://doi.org/10.1126/science.268.5219.1873.

Iwakura, Yoshio, Keikichi Uno, and Norio Kobayashi. 1968. “Polymerization of Isocyanates. III. Chemical Behavior and Structure of Polyisocyanates.” *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 6 (5): 1087–96. https://doi.org/10.1002/pol.1968.150060502.

J. Saleh, Najat, Adnan A. Abdul Razak, Manal A. Tooma, and Mariam E. Aziz. 2011. “A Study Mechanical Properties of Epoxy Resin Cured at Constant Curing Time and

Temperature with Different Hardeners." *Engineering and Technology Journal* 29 (9): 1804–19. https://doi.org/10.30684/etj.29.9.15.

Jiao, Lingling, Huahua Xiao, Qingsong Wang, and Jinhua Sun. 2013. "Thermal Degradation Characteristics of Rigid Polyurethane Foam and the Volatile Products Analysis with TG-FTIR-MS." *Polymer Degradation and Stability* 98 (December): 2687–96. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.09.032.

Kablov, E. N., V. T. Minakov, I. S. Deev, and E. F. Nikishin. 2003. "Study of Polymer Coatings Resistance After the Longterm Exposure on Space Station 'MIR.'" In *Protection of Materials and Structures from Space Environment*, edited by Jacob I. Kleiman and Zelina Iskanderova. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/1-4020-2595-5_17.

Kadurina, T. I., V. A. Prokopenko, and S. I. Omelchenko. 1986. "Studies of Interactions in Oligomeric Epoxy Resin-Isocyanate Systems." *European Polymer Journal* 22 (11): 865–70. https://doi.org/10.1016/0014-3057(86)90062-5.

Kadurina, T. I., V. A. Prokopenko, and S. I. Omelchenko. 1992. "Curing of Epoxy Oligomers by Isocyanates." *Polymer* 33 (18): 3858–64. https://doi.org/10.1016/0032-3861(92)90373-5.

Katan, E., M. Narkis, and A. Siegmann. 1998. "The Effect of Some Fluoropolymers' Structures on Their Response to UV Irradiation." *Journal of Applied Polymer Science* 70 (8): 1471–81. https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19981121)70:8%253C1471::AID-APP6%253E3.0.CO;2-A.

Keskin, Elif. 2025. *Impact of Fluoroalkoxysilane Incorporation on the Mechanical Properties of Sol-Gel Coatings on Stainless Steel and Glass Surfaces*. 114: 1062–81. https://doi.org/10.1007/s10971-025-06766-w.

Klapperich, C., K. Komvopoulos, and L. Pruitt. 2000. "Nanomechanical Properties of Polymers Determined From Nanoindentation Experiments." *Journal of Tribology* 123 (3): 624–31. https://doi.org/10.1115/1.1330736.

Knoll Wolfgang. 2002. "Photoreactive Organic Thin Films." *ScienceDirect*. https://www.sciencedirect.com/book/edited-volume/9780126354904/photoreactive-organic-thin-films.

Kopyshev, Alexey, Casey J. Galvin, Rohan R. Patil, et al. 2016. "Light-Induced Reversible Change of Roughness and Thickness of Photosensitive Polymer Brushes." *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (29): 19175–84. https://doi.org/10.1021/acsami.6b06881.

Kouser, Taiba, Farahah Nur, Abdulrahman Aliyu, Faizah Altaf, Hina Zulfiqar, and Luai M. Alhems. 2025. "Applications of Epoxy Resins as a Coating Technology in Fluid Systems." *ChemBioEng Reviews* 12 (2): e70000. https://doi.org/10.1002/cben.70000.

Kozanecka-Szmigiel, Anna, Krzysztof Switkowski, Ewa Schab-Balcerzak, and Dariusz Szmigiel. 2015. "Photoinduced Birefringence of Azobenzene Polymer at Blue Excitation Wavelengths." *Applied Physics B* 119 (2): 227–31. https://doi.org/10.1007/s00340-015-6046-8.

Kumar G. 1989. *Photochemistry of Azobenzene-Containing Polymers*. https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr00098a012.

Kumar, Sudheer, Sukhila Krishnan, Sushanta K. Samal, Smita Mohanty, and Sanjay K. Nayak. 2018. “Toughening of Petroleum Based (DGEBA) Epoxy Resins with Various Renewable Resources Based Flexible Chains for High Performance Applications: A Review.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 57 (8): 2711–26. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04495.

Kwak, Geun-Ho, Soo-Jin Park, and Jae-Rock Lee. 2000. “Thermal Stability and Mechanical Behavior of Cycloaliphatic-DGEBA Epoxy Blend System Initiated by Cationic Latent Catalyst.” *Journal of Applied Polymer Science* 78 (2): 290–97. https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001010)78:2%253C290::AID-APP80%253E3.0.CO;2-9.

Lee, Jihye, Sang-Wook Chun, Ho-Jong Kang, and Frank E. Talke. 2007. “The Effect of UV Stabilizer on the Photo Degradation of Perfluoropolyether Lubricants Used in Hard Disk.” *Tribology Letters* 28 (2): 117–21. https://doi.org/10.1007/s11249-007-9255-4.

Li, Hui, Junling Qin, Zhiguang Cao, and Zixue Su. 2021. “Laser-Induced Reversible and Irreversible Surface Nanostructuring.” *Advanced Materials Interfaces* 8 (7): 2001945. https://doi.org/10.1002/admi.202001945.

Li, Jinzhao, Mengdi Chen, and Yuechuan Wang. 2022. “Preparation and Properties of a Fluorinated Epoxy Resin with Low Dielectric Constant.” *Journal of Applied Polymer Science* 139 (19): 52132. https://doi.org/10.1002/app.52132.

Li, Lishan, Nianchen Zhou, and Yue Zhao. 2022. “Azobenzene/Acid Binary Systems for Colorimetric Humidity Sensing with Reversibility, High Sensitivity, and Tunable Colors.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 14 (5): 7382–91. https://doi.org/10.1021/acsami.1c24529.

Li, Yang, Long Li, and Junqi Sun. 2010. “Bioinspired Self-Healing Superhydrophobic Coatings.” *Angewandte Chemie International Edition* 49 (35): 6129–33. https://doi.org/10.1002/anie.201001258.

Liang, Shuofeng, Shuxiu Li, Chenrui Yuan, Chengwei Liu, Jiahui Chen, and Si Wu. 2024. “Healable Azopolymer Coatings with Photoinduced Reversible Solid-to-Liquid Transitions for Trenchless Rehabilitation of Pipelines.” *Polymer* 290 (January): 126575. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126575.

Liu, Danqing, Ling Liu, Patrick R. Onck, and Dirk J. Broer. 2015. “Reverse Switching of Surface Roughness in a Self-Organized Polydomain Liquid Crystal Coating.” *Proceedings of the National Academy of Sciences* 112 (13): 3880–85. https://doi.org/10.1073/pnas.1419312112.

Liu, Jie, Zhao Li, Lunwu Zhang, et al. 2019. “Degradation Behavior and Mechanism of Polyurethane Coating for Aerospace Application under Atmospheric Conditions in South China Sea.” *Progress in Organic Coatings* 136 (November): 105310. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105310.

Liu, Junchao, Yao Wang, Jingxia Wang, Guofu Zhou, Tomiki Ikeda, and Lei Jiang. 2021. “Inkless Rewritable Photonic Crystals Paper Enabled by a Light-Driven

Azobenzene Mesogen Switch." *ACS Applied Materials & Interfaces* 13 (10): 12383–92. https://doi.org/10.1021/acsami.0c22668.

Lv, Jia, and Yiyun Cheng. 2021. "Fluoropolymers in Biomedical Applications: State-of-the-Art and Future Perspectives." *Chemical Society Reviews* 50 (9): 5435–67. https://doi.org/10.1039/D0CS00258E.

Mahimwalla, Zahid, Kevin G. Yager, Jun-ichi Mamiya, Atsushi Shishido, Arri Priimagi, and Christopher J. Barrett. 2012. "Azobenzene Photomechanics: Prospects and Potential Applications." *Polymer Bulletin* 69 (8): 967–1006. https://doi.org/10.1007/s00289-012-0792-0.

Mandal, Dipankar, Klaus Müller, Karsten Henkel, and Dieter Schmeißer. 2012. "The Effect of X-Ray Photoelectron Spectroscopy Measurement on P(VDF-TrFE) Copolymer Thin Films." *Applied Surface Science* 261 (November): 209–13. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.07.144.

Marmur, Abraham. 2003. "Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?" *Langmuir* 19 (20): 8343–48. https://doi.org/10.1021/la0344682.

Matějka, L., J. Lövy, S. Pokorný, K. Bouchal, and K. Dušek. 1983. "Curing Epoxy Resins with Anhydrides. Model Reactions and Reaction Mechanism." *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* 21 (10): 2873–85. https://doi.org/10.1002/pol.1983.170211003.

May, Clayton A., ed. 1988. *Epoxy Resins: Chemistry and Technologie*. 2. ed, rev.Expanded. Dekker.

Mehnert, R., E. Hartmann, H. J. Gläsel, et al. 2001. "Funktionelle Schichten durch UV- und Elektronenstrahlhärtung." *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 32 (10): 774–80. https://doi.org/10.1002/1521-4052(200110)32:10%253C774::AID-MAWE774%253E3.0.CO;2-1.

Miccio, Luis A., Diana P. Fasce, Wido H. Schreiner, Pablo E. Montemartini, and Patricia A. Oyanguren. 2010. "Influence of Fluorinated Acids Bonding on Surface Properties of Crosslinked Epoxy-Based Polymers." *European Polymer Journal* 46 (4): 744–53. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.01.001.

Miraftab, R., B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, and M. Mahdavian. 2017. "An Advanced Approach for Fabricating a Reduced Graphene Oxide-AZO Dye/Polyurethane Composite with Enhanced Ultraviolet (UV) Shielding Properties: Experimental and First-Principles QM Modeling." *Chemical Engineering Journal* 321 (August): 159–74. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.124.

Mizuya, Jiro, Tsutomu Yokozawa, and Takeshi Endo. 1991. "Cyclotrimerization of Aryl Isocyanates Catalyzed by Alkoxyallenes through Zwitterionic Mechanism." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 29 (11): 1545–48. https://doi.org/10.1002/pola.1991.080291103.

Moniruzzaman, M., P. Christogianni, and G. Kister. 2016. "Self-Healing in Epoxy Thermoset Polymer Films Triggered by UV Light." *Procedia Engineering* 148: 114–21. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.472.

Moniruzzaman, M., P. Zioupos, and G. F. Fernando. 2006. “Investigation of Reversible Photo-Mechanical Properties of Azobenzene-Based Polymer Films by Nanoindentation.” *Scripta Materialia* 54 (2): 257–61. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.025.

Morgan, Alexander, and Charles Wilkie. 2007. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Wiley. https://www.wiley.com/en-us/Flame+Retardant+Polymer+Nanocomposites-p-9780470109021.

Natansohn, Almeria, and Paul Rochon. 2002. “Photoinduced Motions in Azo-Containing Polymers.” *Chemical Reviews* 102 (11): 4139–76. https://doi.org/10.1021/cr970155y.

Nguyen, Thao L., and Mahmoud A. Saleh. 2020. “Thermal Degradation of Azobenzene Dyes.” *Results in Chemistry* 2 (January): 100085. https://doi.org/10.1016/j.rechem.2020.100085.

Nuñez, Daniela García, Diana Fasce, María J. Galante, and Patricia A. Oyanguren. 2021. “Photo-Induced Changes in Azobenzene-Containing Soft Materials.” *Optical Materials* 115 (May): 111032. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111032.

Nzimande, Monwabisi Cyril, Asanda Mtibe, Shepherd Tichapondwa, and Maya Jacob John. 2024. “A Review of Weathering Studies in Plastics and Biocomposites—Effects on Mechanical Properties and Emissions of Volatile Organic Compounds (VOCs).” *Polymers* 16 (8): 1103. https://doi.org/10.3390/polym16081103.

Oliver, W. C., and G. M. Pharr. 1992. “An Improved Technique for Determining Hardness and Elastic Modulus Using Load and Displacement Sensing Indentation Experiments.” *Journal of Materials Research* 7 (6): 1564–83. https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564.

Paul, Jenish, and Neethumol Varghese. 2025. “Epoxy Resin Reinforcement via Epoxidized Para-Cresol Novolac and Pendant Epoxy-Functional PDMS: A Study on Mechanical and Thermal Attributes.” *IJFMR - International Journal For Multidisciplinary Research* 7 (2). https://doi.org/10.36948/ijfmr.2025.v07i02.42146.

Pei, Xiaowei, Antony Fernandes, Bertrand Mathy, et al. 2011. “Correlation between the Structure and Wettability of Photoswitchable Hydrophilic Azobenzene Monolayers on Silicon.” *Langmuir* 27 (15): 9403–12. https://doi.org/10.1021/la201526u.

Peng, Hui. 2019. “Synthesis and Application of Fluorine-Containing Polymers with Low Surface Energy.” *Polymer Reviews* 59 (4): 739–57. https://doi.org/10.1080/15583724.2019.1636390.

Penoff, M. E., Pablo E. Montemartini, and Patricia A. Oyanguren. 2012. “Novel Trifluoromethylated Epoxy Based Thermosets: Synthesis and Characterization.” *Polymer International* 61 (7): 1073–78. https://doi.org/10.1002/pi.4179.

Pokropski, T., and A. Balas. 2003. “Żywice epoksydowe i poliuretany - wzajemne oddziaływanie modyfikujące. Cz. I. Polimery z pierścieniami oksazolidonowymi.” *Polimery* 48 (6): 417–20.

Provder, Theodore, and Barbara Kunz. 1996. “Application of Profilometry and Fractal Analysis to the Characterization of Coatings Surface Roughness.” *Progress in Organic Coatings* 27 (1–4): 219–26. https://doi.org/10.1016/0300-9440(94)00538-9.

Pusztai, Zoltán, Gábor Vlád, Andrea Bodor, et al. 2006. “In Situ NMR Spectroscopic Observation of a Catalytic Intermediate in Phosphine-Catalyzed Cyclo-Oligomerization of Isocyanates.” *Angewandte Chemie International Edition* 45 (1): 107–10. https://doi.org/10.1002/anie.200502415.

Rabek, Jan. F. 1995. *Polymer Photodegradation*. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1.

Radüge, C., G. Papastavrou, D. G. Kurth, and H. Motschmann. 2003. “Controlling Wettability by Light: Illuminating the Molecular Mechanism.” *The European Physical Journal E* 10 (2): 103–14. https://doi.org/10.1140/epje/e2003-00015-0.

Rajappan, Sinu C., Brad J. Davis, Travis L. Thornell, and Yoan C. Simon. 2021. “The Stability of Aliphatic Azo Linkages Influences the Controlled Scission of Degradable Polyurethanes.” *Journal of Polymer Science* 59 (22): 2742–53. https://doi.org/10.1002/pol.20210205.

Rau, H. 1990. “Photoisomerization of Azobenzenes.” In *Photochemistry and Photophysics*, I. Rabek, J. F. Ed.

Ricciardi, Fiore, Madeleine Joullié, William Romanchick, and Arleen Griscavage. 1982. “Mechanism of Imidazole Catalysis in the Curing of Epoxy Resins.” *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition* 20 (February): 127–33. https://doi.org/10.1002/pol.1982.130200209.

Richter, A., M. Nowicki, and B. Wolf. 2008. “A Nanoindentation Study of Photo-Induced Changes in Polymers Containing Azobenzene.” *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 483 (1): 49–61. https://doi.org/10.1080/15421400801898108.

Rosu, Dan, Liliana Rosu, and Constantin N. Cascaval. 2009. “IR-Change and Yellowing of Polyurethane as a Result of UV Irradiation.” *Polymer Degradation and Stability* 94 (4): 591–96. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.01.013.

Rozenberg, B. A. 1986. “Kinetics, Thermodynamics and Mechanism of Reactions of Epoxy Oligomers with Amines.” In *Epoxy Resins and Composites II*, edited by K. Dušek, vol. 75. Advances in Polymer Science. Springer-Verlag. https://doi.org/10.1007/BFb0017916.

Rudlong, Autumn M., and Julie M. Goddard. 2023. “Synthesis and Characterization of Hydrophobic and Low Surface Tension Polyurethane.” *Coatings* 13 (7): 1133. https://doi.org/10.3390/coatings13071133.

Rupp, F., L. Scheideler, N. Olshanska, M. de Wild, M. Wieland, and J. Geis-Gerstorfer. 2006. “Enhancing Surface Free Energy and Hydrophilicity through Chemical Modification of Microstructured Titanium Implant Surfaces.” *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 76A (2): 323–34. https://doi.org/10.1002/jbm.a.30518.

Sáiz, Luciana M., Paula Ainchil, Ileana A. Zucchi, Patricia A. Oyanguren, and María J. Galante. 2015. “Surface Relief Gratings Inscription in Linear and Crosslinked Azo

Modified Epoxy-Isocyanate Polymers." *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 53 (8): 587–94. https://doi.org/10.1002/polb.23674.

Sáiz, Luciana M., Patricia A. Oyanguren, and María J. Galante. 2012. "Polyurethane–Epoxy Based Azopolymers: Influence of Chemical Structure over Photoinduced Birefringence." *Reactive and Functional Polymers* 72 (7): 478–85. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.04.010.

Sangermano, Marco. 2010. "UV-Cured Nanostructured Epoxy Coatings." In *Epoxy Polymers*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9783527628704.ch12.

Saunders, T. F., M. F. Levy, and J. F. Serino. 1967. "Mechanism of the Tertiary Amine-Catalyzed Dicyandiamide Cure of Epoxy Resins." *Journal of Polymer Science Part A-1: Polymer Chemistry* 5 (7): 1609–17. https://doi.org/10.1002/pol.1967.150050711.

Sava, Ion, Liviu Sacarescu, Iuliana Stoica, Ileana Apostol, Victor Damian, and Nicolae Hurduc. 2009. "Photochromic Properties of Polyimide and Polysiloxane Azopolymers." *Polymer International* 58 (2): 163–70. https://doi.org/10.1002/pi.2508.

Searle, Norma D., Matthew McGreer, and Allen Zielnik. 2010. "Weathering of Polymeric Materials." In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, 3rd ed., edited by Herman F. Mark. Wiley. https://doi.org/10.1002/0471440264.pst401.pub2.

Senger, J. S., I. Yilgor, J. E. McGrath, and R. A. Patsiga. 1989. "Isocyanate–Epoxy Reactions in Bulk and Solution." *Journal of Applied Polymer Science* 38 (2): 373–82. https://doi.org/10.1002/app.1989.070380218.

Shirude, Sagar R., S. Y. Shambharkar, Harmesh B. Bhosale, Vikrant U. Patil, and Akash G. Patil. 2017. "A Survey on Epoxy Resins." https://www.semanticscholar.org/paper/A-Survey-on-Epoxy-Resins-Shirude-Shambharkar/25e74d57cc811979ff6a7bc3104afacf41aaba25.

Skoog, Douglas A., F. James Holler, and Stanley R. Crouch. 2018. *Principles of Instrumental Analysis*. Seventh edition. Cengage Learning.

Slepickova Kasalkova, Nikola, Petr Slepicka, Zdenka Kolska, and Vaclav Svorcik. 2015. "Wettability and Other Surface Properties of Modified Polymers." In *Wetting and Wettability*, edited by Mahmood Aliofkhazraei. InTech. https://doi.org/10.5772/60824.

Sorelli, Luca, Filippo Fabbri, Jessy Frech-Baronet, et al. 2015. "A Closer Look at the Light-Induced Changes in the Mechanical Properties of Azobenzene-Containing Polymers by Statistical Nanoindentation." *Journal of Materials Chemistry C* 3 (42): 11055–65. https://doi.org/10.1039/C5TC01917F.

Thompson, Darla Graff, Jill C. Osborn, Edward M. Kober, and Jon R. Schoonover. 2006. "Effects of Hydrolysis-Induced Molecular Weight Changes on the Phase Separation of a Polyester Polyurethane." *Polymer Degradation and Stability* 91 (12): 3360–70. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.05.019.

Uribe, Miguel, and Kenneth A. Hodd. 1984. "The Catalysed Reaction of Isocyanate and Epoxide Groups: A Study Using Differential Scanning Calorimetry."

Thermochimica Acta 77 (1–3): 367–73. https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)87075-6.

Vapaavuori, Jaana, Zahid Mahimwalla, Richard R. Chromik, Matti Kaivola, Arri Priimagi, and Christopher J. Barrett. 2013. “Nanoindentation Study of Light-Induced Softening of Supramolecular and Covalently Functionalized Azo Polymers.” *Journal of Materials Chemistry C* 1 (16): 2806. https://doi.org/10.1039/c3tc30246f.

Völz. 2003. *Industrial Color Testing: Fundamentals and Techniques*. 2nd Completely Revised Edition. Wiley. https://www.wiley.com/en-us/Industrial+Color+Testing%3A+Fundamentals+and+Techniques%2C+2nd+Completely+Revised+Edition-p-9783527600489.

Wagner, Anthony J., Keping Han, Amanda L. Vaught, and D. Howard Fairbrother. 2000. “X-Ray Induced Modification of Semifluorinated Organic Thin Films.” *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (14): 3291–97. https://doi.org/10.1021/jp9933368.

Wang, Shutao, Yanlin Song, and Lei Jiang. 2007. “Photoresponsive Surfaces with Controllable Wettability.” *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 8 (1): 18–29. https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.03.001.

Wang, Xiaogong, Srinivasan Balasubramanian, Jayant Kumar, Sukant K. Tripathy, and Lian Li. 1998. “Azo Chromophore-Functionalized Polyelectrolytes. 1. Synthesis, Characterization, and Photoprocessing.” *Chemistry of Materials* 10 (6): 1546–53. https://doi.org/10.1021/cm970740f.

Weis, Philipp, Andreas Hess, Gunnar Kircher, et al. 2019. “Effects of Spacers on Photoinduced Reversible Solid-to-Liquid Transitions of Azobenzene-Containing Polymers.” *Chemistry – A European Journal* 25 (46): 10946–53. https://doi.org/10.1002/chem.201902273.

Wenzel, Robert N. 1936. “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER.” *Industrial & Engineering Chemistry* 28 (8): 988–94. https://doi.org/10.1021/ie50320a024.

Wilhelm, Catherine, and Jean-Luc Gardette. 1997. “Infrared Analysis of the Photochemical Behaviour of Segmented Polyurethanes: 1. Aliphatic Poly(Ester-Urethane).” *Polymer* 38 (16): 4019–31. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00984-6.

Williams Roberto J. 2013. “Materiales Autorreparables Basados En Polímeros Entrecruzados.” *TOMO 63* 2: 23–35.

Wu, M. J., W. M. Huang, Y. Q. Fu, F. Chollet, Y. Y. Hu, and M. Cai. 2009. “Reversible Surface Morphology in Shape-Memory Alloy Thin Films.” *Journal of Applied Physics* 105 (3): 033517. https://doi.org/10.1063/1.3075773.

Xu, Wen-Cong, Shaodong Sun, and Si Wu. 2019. “Photoinduced Reversible Solid-to-Liquid Transitions for Photoswitchable Materials.” *Angewandte Chemie International Edition* 58 (29): 9712–40. https://doi.org/10.1002/anie.201814441.

Yager, Kevin G., and Christopher J. Barrett. 2009. “Azobenzene Polymers for Photonic Applications.” In *Smart Light-Responsive Materials*, 1st ed., edited by Yue Zhao and Tomiki Ikeda. Wiley. https://doi.org/10.1002/9780470439098.ch1.

Yamada, Munenori, Mizuho Kondo, Jun-ichi Mamiya, et al. 2008. “Photomobile Polymer Materials: Towards Light-Driven Plastic Motors.” *Angewandte Chemie International Edition* 47 (27): 4986–88. https://doi.org/10.1002/anie.200800760.

Yamamoto, Minehide, Naoki Nishikawa, Hiroyuki Mayama, et al. 2015. “Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf.” *Langmuir* 31 (26): 7355–63. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00670.

Yang, X. F., D. E. Tallman, G. P. Bierwagen, S. G. Croll, and S. Rohlik. 2002. “Blistering and Degradation of Polyurethane Coatings under Different Accelerated Weathering Tests.” *Polymer Degradation and Stability* 77 (1): 103–9. https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00085-X.

Yu, Haifeng. 2014. “Recent Advances in Photoresponsive Liquid-Crystalline Polymers Containing Azobenzene Chromophores.” *Journal of Materials Chemistry C* 2 (17): 3047–54. https://doi.org/10.1039/C3TC31991A.

Yu, Yang, Zhi-Hua Zhao, and Quan-Shui Zheng. 2007. “Mechanical and Superhydrophobic Stabilities of Two-Scale Surfacial Structure of Lotus Leaves.” *Langmuir* 23 (15): 8212–16. https://doi.org/10.1021/la7003485.

Zarras, P., Paul Goodman, and John Stenger-Smith. 2016. “Functional Polymeric Coatings: Synthesis, Properties, and Applications.” In *Materials Science and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*. https://doi.org/10.4018/978-1-5225-1798-6.ch026.

Zhang, Hang, Sankaran Sundaresan, and Michael A. Webb. 2023. “Molecular Dynamics Investigation of Nanoscale Hydrophobicity of Polymer Surfaces: What Makes Water Wet?” *The Journal of Physical Chemistry B* 127 (22): 5115–27. https://doi.org/10.1021/acs.jpcb.3c00616.

Zhang, Jiacheng, Zi Wang, Guoqing Jiang, Huachao Wei, Zongxi Zhang, and Junwen Ren. 2023. “Enhanced Thermal Conductivity and Dielectric Properties of Epoxy Composites with Fluorinated Graphene Nanofillers.” *Nanomaterials* 13 (16): 2322. https://doi.org/10.3390/nano13162322.

5

DESARROLLO DE VITRÍMETROS EPOXI - ÁCIDO :

DESDE EL DISEÑO EN MASA HACIA LA APLICACIÓN EN RECUBRIMIENTOS

Este capítulo se ha estructurado en dos secciones principales para facilitar el análisis del sistema vitrimérico desarrollado. En la Parte A, se aborda el estudio del material en masa, centrándose en su síntesis, caracterización térmica, reológica y la evaluación de su capacidad de autorreparación. Posteriormente, en la Parte B, se traslada este conocimiento a una aplicación tecnológica concreta, evaluando el desempeño del sistema como recubrimiento funcional sobre sustrato y analizando su estabilidad frente a la intemperie.

5.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desarrollar redes vitriméricas epoxi-ácido con enlaces covalentes dinámicos, incorporando grupos azobenceno como parte estructural de la red.
- Sintetizar un sistema vitrimérico sin modificar para evaluar el impacto del cromóforo sobre la estructura molecular, química y térmica de las matrices obtenidas.
- Analizar la respuesta mecánica y reológica de los vitrímeros, determinando la influencia del azobenceno.
- Estudiar la capacidad de autorreparación de los vitrímeros bajo estímulos térmicos, lumínicos y combinados, y analizar el rol del azobenceno en los mecanismos involucrados.
- Implementar los sistemas vitriméricos fotoactivos en forma de recubrimientos y evaluar la transferencia de las propiedades dinámicas observadas en masa analizando la capacidad de autorreparación.
- Evaluar la respuesta óptica y las variaciones en las propiedades superficiales inducidas por radiación UV.
- Analizar la estabilidad de los recubrimientos frente a procesos de degradación por radiación UV y humedad, evaluando los cambios químicos, térmicos y superficiales asociados.

PARTE A: SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE REDES VITRIMÉRICAS EN MASA: INFLUENCIA DEL AZOBENCENO EN LA DINÁMICA Y LA AUTORREPARACIÓN

5.2 INTRODUCCIÓN

5.2.1 FUNDAMENTOS DE LA RED VITRIMÉRICA EPOXI-ÁCIDO

Entre las distintas formulaciones de vitrímeros desarrolladas, han recibido especial atención los sistemas de base epoxi debido a su combinación de buenas propiedades mecánicas, capacidad de reprocesado y relativa simplicidad de síntesis (Montarnal et al. 2011; Denissen et al. 2016; Zheng et al. 2021). Diversos estudios han demostrado que los vitrímeros de base epoxi pueden alcanzar propiedades mecánicas comparables, e incluso superiores, a las de los termorrígidos epóxicos convencionales, manteniendo simultáneamente la ventaja adicional de la reprocesabilidad y reciclabilidad (An et al. 2024; Yang Yang et al. 2021; Song et al. 2021; Perego y Khabaz 2021). El rasgo distintivo que permite este comportamiento es la presencia de una red covalente dinámica, capaz de reorganizarse mediante reacciones de intercambio sin pérdida de la densidad de entrecruzamiento. Esta característica posibilita no solo el reprocesamiento repetido, sino también la relajación de tensiones y la reparación de microdefectos bajo estímulos térmicos adecuados, manteniendo propiedades mecánicas robustas (Fortman et al. 2015; J. Ma et al. 2021; J. Luo et al. 2022; M. K. Lee et al. 2025).

Desde el punto de vista estructural, la ruta epoxi-ácido constituye una de las estrategias más eficientes para el diseño de estos materiales. La formación de estos vitrímeros involucra dos etapas principales: (i) la generación inicial de una red polimérica entrecruzada y (ii) el establecimiento de reacciones de intercambio covalente dinámico (DTE), responsables del comportamiento vitrimérico. La red se genera mediante la

apertura nucleofílica del anillo epoxi por grupos carboxílicos, dando lugar a enlaces éster y a la formación simultánea de grupos hidroxilo. La coexistencia de ambos grupos en las unidades β-hidroxiéster resultante es un requisito fundamental, ya que genera una elevada densidad de sitios activos para el intercambio dinámico (Capelot et al. 2012; Denissen et al. 2015; Fortman et al. 2019; Formon et al. 2023). A diferencia de otros sistemas, la ruta epoxi-ácido garantiza de forma intrínseca la estequiometría necesaria para la transesterificación, favoreciendo una relajación de tensiones eficiente y una excelente capacidad de reprocesado a temperaturas moderadas (F. I. Altuna et al. 2016; Sheng et al. 2023). Esta primera etapa del mecanismo, esquematizado en la Fig. 5.1, es clave para permitir la reorganización de la red bajo estímulos térmicos.

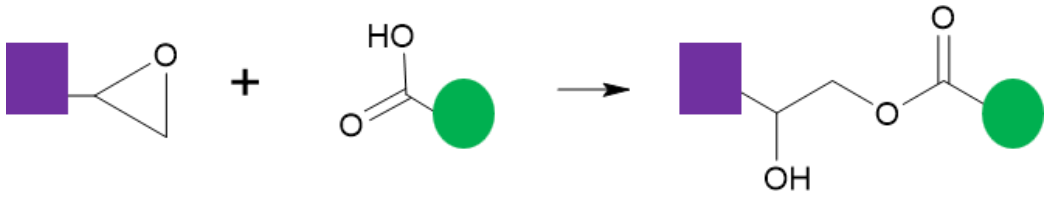


Fig. 5.1 Reacción directa de formación de vitrímeros epoxi-ácido.

Una vez formada la red, el comportamiento vitrimérico se establece mediante reacciones dinámicas de transesterificación (DTE). Este es un mecanismo asociativo en el cual un grupo hidroxilo libre ataca a un enlace éster vecino, intercambiando su posición sin alterar la integridad química global de la red (Zheng et al. 2021; Palmieri et al. 2023). El reordenamiento topológico otorga al material propiedades de fluencia, soldabilidad y autorreparación a temperaturas superiores a la de activación del intercambio (Liqiang Li et al. 2023; Poutrel et al. 2020). La eficiencia de este mecanismo depende de la accesibilidad de los grupos funcionales y de la presencia de un sistema catalítico adecuado que acelere la cinética de intercambio . La segunda etapa del mecanismo se ilustra de forma simplificada en la Fig. 5.2.

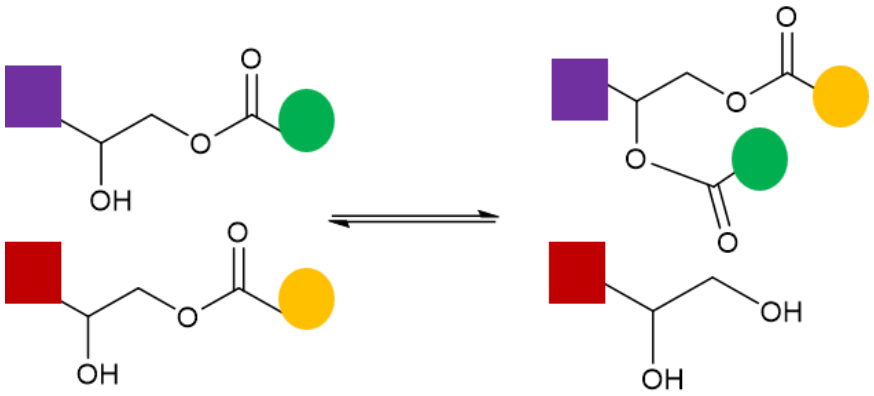


Fig. 5.2 Reacción dinámica de transesterificación simplificada.

5.2.2 CRITERIOS DE SELECCIÓN DEL SISTEMA REACTIVO

Dentro de las distintas resinas epoxi empleadas en la formulación de vitrímeros, se han utilizado tanto sistemas comerciales bifuncionales como resinas multifuncionales y formulaciones modificadas, con el objetivo de ajustar la densidad de entrecruzamiento, las propiedades mecánicas y la dinámica de la red. La naturaleza química de la resina epoxi influye directamente en la rigidez de la matriz, la temperatura de transición vítrea y la densidad de grupos funcionales disponibles para la formación de enlaces dinámicos, por lo que su selección constituye un aspecto clave en el diseño de vitrímeros epoxi (Montarnal et al. 2011; Denissen et al. 2016; Zheng et al. 2021).

Entre las resinas epoxi disponibles, el diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA) se ha consolidado como una resina de referencia para el desarrollo de vitrímeros epoxi. Diversos estudios han demostrado su compatibilidad con distintos agentes de curado, así como la posibilidad de ajustar las propiedades térmicas y mecánicas del material mediante la relación estequiométrica de los reactivos (J.-H. Chen et al. 2018; Dong et al. 2025). Asimismo, su estructura bifuncional y aromática favorece la obtención de redes con propiedades mecánicas reproducibles y temperaturas de transición vítrea moderadas a elevadas (Palmieri et al. 2023; Tangthana-umrung et al. 2021). En base a

estas características, en este capítulo se seleccionó DGEBA como resina epoxi para la preparación de las redes vitriméricas estudiadas.

En la literatura, se han empleado diversos ácidos carboxílicos para el curado de estas redes, incluyendo ácidos dicarboxílicos alifáticos, ácidos aromáticos y ácidos de cadena variable. En particular, los ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido sebácico y el ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico, han sido ampliamente utilizados para modular la rigidez de la red y la temperatura de transición vítrea (Dai et al. 2023; Tangthana-umrung et al. 2021). En contraste, los ácidos aromáticos presentan limitaciones de procesamiento asociadas a sus elevados puntos de fusión, mientras que el aumento de la longitud de la cadena alifática ha demostrado favorecer la dinámica de la red y reducir la Tg (Shen et al. 2024).

Dentro de la familia de ácidos dicarboxílicos alifáticos, el ácido glutárico (AG) se ha consolidado como un reactivo particularmente adecuado para la formación de vitrímeros epoxi-ácido. Se ha reportado que los sistemas DGEBA-AG permiten obtener redes con temperaturas de transición vítrea ajustables, tiempos de relajación cortos y propiedades mecánicas competitivas, tanto en formulaciones ácido como en sistemas basados en anhídrido glutárico (Santiago et al. 2023; Giebler 2020). Estudios más recientes indican que la estructura molecular del AG favorece procesos de transesterificación con energías de activación moderadas, lo que lo convierte en un agente de curado atractivo para el diseño de vitrímeros dinámicos (Shen et al. 2024). Por estas razones, el ácido glutárico fue seleccionado en el presente trabajo.

Es importante destacar que, si bien la estructura β-hidroxiéster es apta para el intercambio, la velocidad de estas reacciones a escalas de tiempo prácticas requiere del uso de un catalizador. En vitrímeros epoxi se han empleado diversos sistemas catalíticos, incluyendo sales metálicas (Brutman et al. 2014; Demongeot et al. 2016), bases orgánicas fuertes (Poutrel et al. 2020), catalizadores de estaño y aminas terciarias

incorporadas a la red. Las primeras formulaciones de vitrímeros se basaron en sales metálicas, como acetato o acetilacetonato de zinc, para activar la transesterificación (Montarnal et al. 2011). En trabajos posteriores se demostró la eficacia de bases orgánicas fuertes, como 1,5,7-triazabiciclodec-5-eno (TBD), y de catalizadores de estaño. Entre estos, el octanoato de estaño ($Sn(Oct)_2$) se destaca por su elevada eficiencia catalítica, su compatibilidad con formulaciones epoxi-ácido y su capacidad para promover tanto el curado como las reacciones de transesterificación a temperaturas elevadas (Kowalski et al. 2000; Kaihara et al. 2007; Brutman et al. 2014). Se ha demostrado que este catalizador permite ajustar la temperatura de activación del intercambio dinámico y acelerar significativamente la relajación de tensiones en vitrímeros epoxi (Arano et al. 2024; Zhong et al. 2026).

En base a estos antecedentes, en este trabajo se seleccionó el ácido glutárico como agente de curado para la preparación de vitrímeros epoxi-ácido, combinado con octanoato de estaño como catalizador, con el objetivo de obtener redes vitriméricas dinámicas que constituyan una plataforma adecuada para la incorporación de funcionalidades adicionales y posean respuesta a estímulos externos.

5.2.3 Estrategias de funcionalización: Integración de azobenceno en redes dinámicas

Una estrategia ampliamente explorada para ampliar el desempeño de los vitrímeros epoxi–ácido es la funcionalización química de la red, mediante la incorporación de componentes o grupos funcionales adicionales. Estas modificaciones permiten introducir nuevas funciones o reforzar propiedades mecánicas, térmicas y dinámicas, aprovechando la naturaleza covalente dinámica característica de los vitrímeros.

Una estrategia particularmente atractiva para introducir respuestas activas frente a estímulos externos, y en especial frente al estímulo lumínico, es la funcionalización de

vitrímeros epoxi-ácido con agentes fotoactivos o fototérmicos. En muchos sistemas, la activación por luz se logra de manera indirecta mediante la conversión de energía lumínica en calor, promoviendo así las reacciones de intercambio dinámico. En este sentido, se han reportado vitrímeros con reparación inducida por luz mediante nanopartículas metálicas o magnéticas capaces de responder a radiación infrarroja cercana o a campos externos, manteniendo simultáneamente la capacidad de autorreparación (Z. Wang et al. 2018; Mao Chen et al. 2022).

En este contexto, la incorporación de cromóforos, como el azobenceno, permite acoplar la respuesta lumínica a nivel molecular (Oscurato et al. 2018). El principal antecedente del desarrollo de redes epoxi-ácido incorporando azobenceno es el trabajo de Yuzhan Li et al. No obstante, es fundamental notar que en dicho estudio la autorreparación se activó exclusivamente de forma térmica, utilizando el cromóforo principalmente para funciones de memoria de forma y respuesta fotomecánica (Yuzhan Li et al. 2016). Hasta donde alcanza la revisión bibliográfica realizada, existe un vacío en la literatura respecto al uso del azobenceno como disparador directo y activo de la autorreparación mediante luz en sistemas vitriméricos epoxi-ácido. El presente capítulo aborda esta integración, proponiendo al AZO no solo como un componente estructural, sino como un motor molecular capaz de promover procesos de reparación bajo estímulos duales (luz y temperatura), optimizando así la eficiencia del material frente a daños superficiales.

En conjunto, la evidencia disponible sugiere que la activación lumínica en sistemas epoxi-ácido ha sido explorada mayormente como demostración de concepto y que, en numerosos casos, requiere un estímulo térmico complementario para promover los intercambios dinámicos de la red. En este contexto, el presente capítulo aborda la integración de azobenceno en vitrímeros epoxi-ácido con el objetivo de profundizar en su potencial como disparador de movilidad local y de procesos de autorreparación activados por luz y temperatura, contribuyendo a cubrir un vacío relevante en la literatura sobre sistemas vitriméricos fotorresponsivos.

5.3 SÍNTESIS DE VITRÍMEROS EPOXI-ÁCIDO (VIT Y VIT-AZO)

5.3.1 MATERIALES

Para la preparación de los vitrímeros epoxi-ácido (VIT), se utilizó como resina epoxi el diglicidiléter de bisfenol A (DGEBA, DER 332, Aldrich), con un peso equivalente epoxi de 174 g eq^{-1}. El agente de curado empleado fue ácido glutárico (AG, Aldrich, 99 %), y octanoato de estaño ($Sn(Oct)_2$, Aldrich, 92.5-100.0 %) se utilizó como catalizador de las reacciones de curado e intercambio dinámico.

Para la síntesis de los vitrímeros modificados con azobenceno (VIT-AZO), se incorporó 4-(fenilazo)fenol (AZO, Aldrich, 98 %) como cromóforo fotoactivo. Asimismo, se empleó anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA, DICURE 319, Novarchem S.A.), junto con la resina DGEBA y el catalizador $Sn(Oct)_2$. Las estructuras de las moléculas participantes se muestran en la Fig. 5.3.

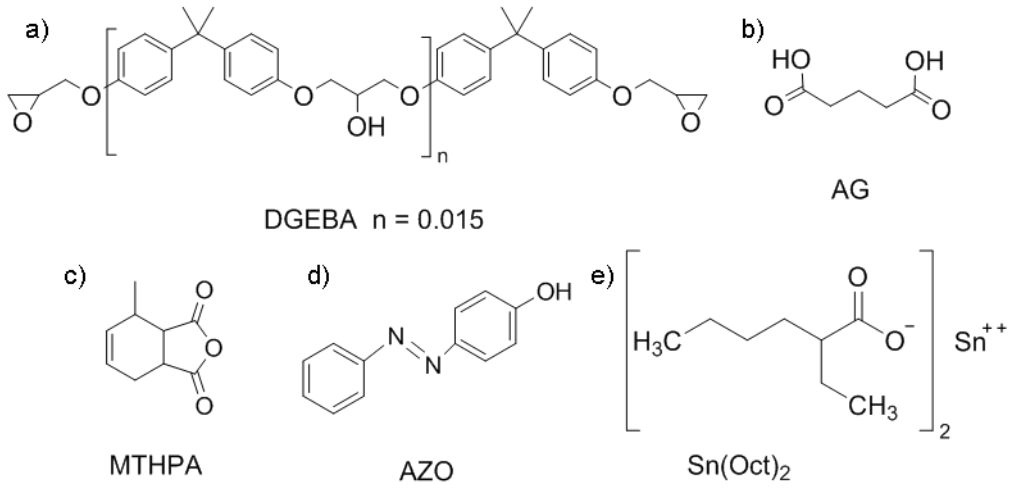


Fig. 5.3 Estructura química de los reactivos y catalizador utilizados: a) diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA), b) ácido glutárico (AG), c) anhídrido metiltetrahidroftálico (MTHPA), d) 4-(fenialazo)feno (AZO) y e) octanoato de estaño ($Sn(Oct)_2$).

5.3.2 SÍNTESIS DE VITRÍMEROS EPOXI-ÁCIDO (VIT)

La síntesis de vitrímeros epoxi-ácido (VIT), se llevó a cabo por la reacción entre DGEBA y AG en una relación estequiométrica r = eq ácido/eq epoxi = 1. Como catalizador se incorporó $Sn(Oct)_2$, en una proporción de 2.5 % mol/eq ácido, y posteriormente se sometió la muestra a un proceso de curado a 140 °C seguido de un postcurado a 180 °C, en ambos casos durante 2 h. En estas condiciones, se producen tanto la formación del vitrímero con grupos β-hidroxiésteres (Fig. 5.4 a) como las reacciones dinámicas de transesterificación (Fig. 5.4 b), dando lugar a una estructura entrecruzada como la que se muestra en la Figura.

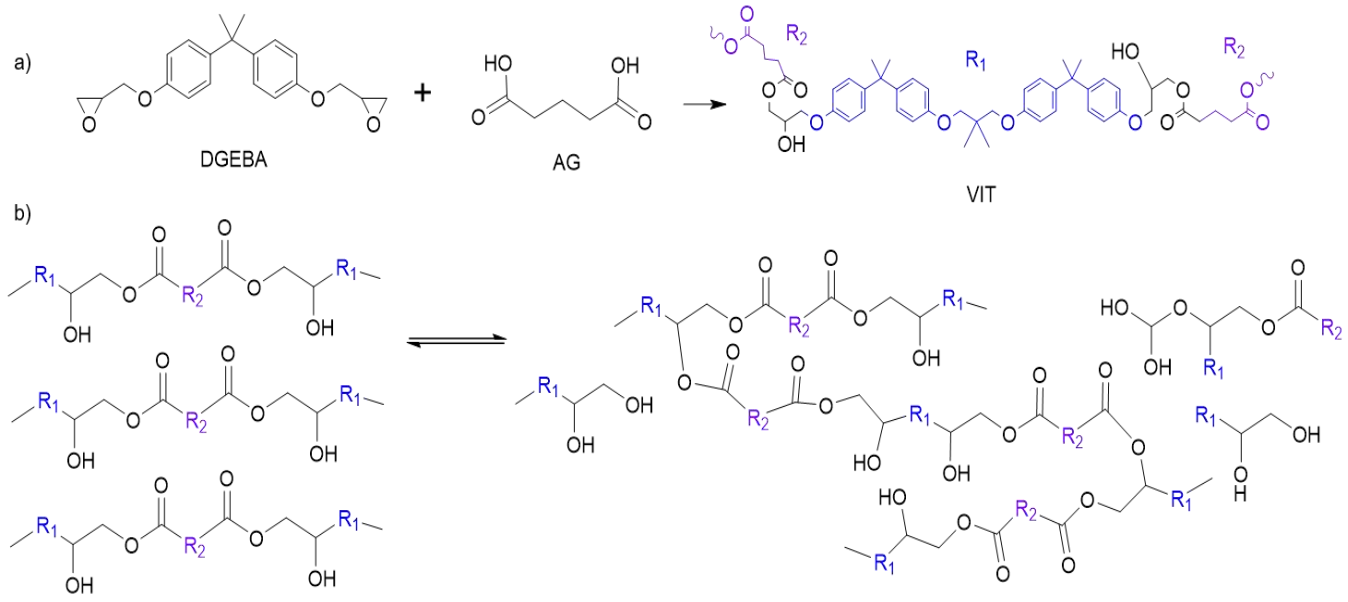


Fig. 5.4 a) Reacción directa entre DGEBA y AG para obtener enlaces β-hidroxiéster. La estructura DGEBA se muestra de forma simplificada con n = 0 para mejorar la visualización. b) Reacciones dinámicas reversibles entre enlaces hidroxilo y ésteres para generar enlaces entrecruzados.

5.3.3 SÍNTESIS DE VITRÍMEROS MODIFICADOS CON AZO (VIT-AZO)

Con el fin de integrar las unidades de AZO covalentemente a la red, se sintetizó inicialmente un precursor ácido funcionalizado (Ac-AZO). Dado que la molécula de AZO posee un grupo hidroxilo, se aprovechó su reactividad frente a anhídridos cíclicos,

seleccionando el MTHPA para generar un precursor con terminales ácido. Esta estrategia se fundamenta en la probada eficiencia de los anhídridos como agentes de curado en sistemas epoxi y su capacidad para actuar como agentes de funcionalización. La obtención del precursor se realizó con una relación estequiométrica r = eq anhídrido/eq OH = 1. Los reactivos se mezclaron inicialmente a 100 °C y la reacción se completó a 140 °C durante 6 h, obteniéndose así el precursor funcionalizado.

En una segunda etapa, dicho precursor se hizo reaccionar con DGEBA y AG siguiendo el procedimiento previamente descripto para los vitrímeros VIT, considerando en este caso los equivalentes totales de grupos epoxi necesarios para reaccionar con los equivalentes combinados del Ac-AZO y del AG. Se fijó una proporción de precursor tal que el contenido final de unidades AZO en la matriz fuera del 5 % p/p. Estas reacciones se observan en la Fig. 5.5. Las muestras en masa se obtuvieron curando la mezcla reactiva en una estufa dentro moldes abiertos de aluminio y silicona en las condiciones ya descriptas.

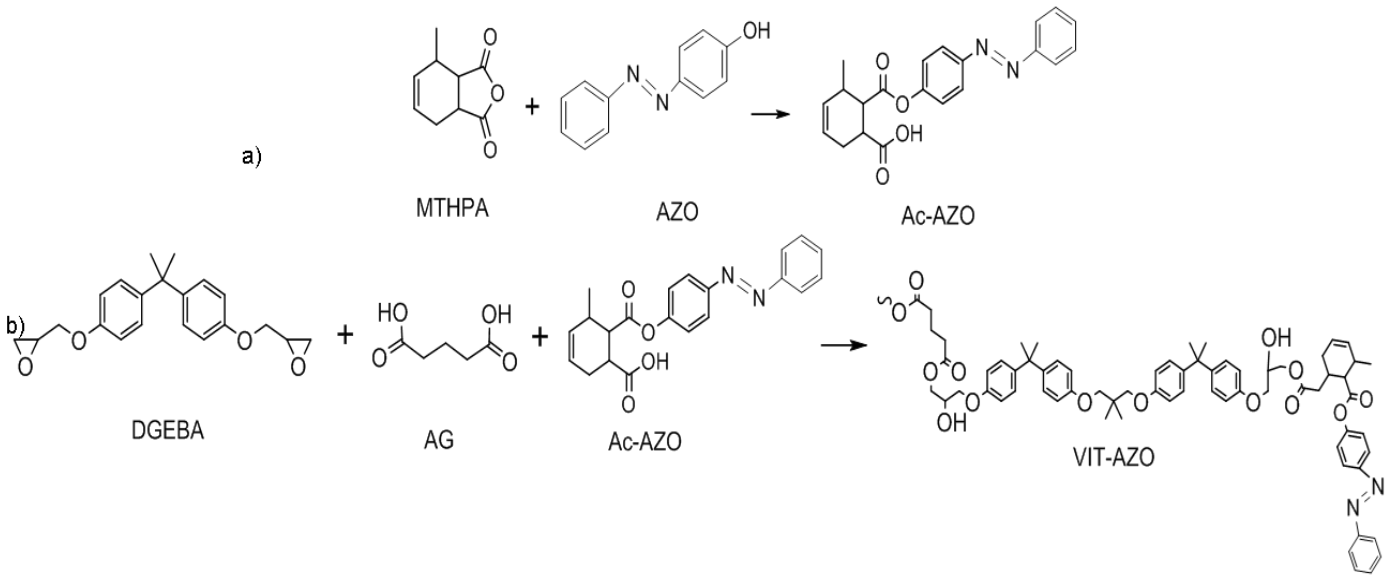


Fig. 5.5 a) Esquema de reacción de formación del precursor Ac-AZO. b) Reacción de formación de vitrímeros VIT-AZO. La estructura de la resina DGEBA se muestra de forma simplificada con n = 0 para mejorar la visualización.

5.4 CARACTERIZACIÓN DE VITRÍMEROS EPOXI-ÁCIDO

5.4.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LAS REDES VIT Y VIT-AZO

La evolución de la reacción epoxi–ácido, se observó a partir de los cambios característicos en las bandas de absorción por espectroscopia FTIR. Los espectros se adquirieron directamente sobre la muestra en masa mediante el modo ATR, en el rango del infrarrojo medio (MIR).

En la Fig. 5.6, se observa que el espectro del VIT (curva negra) presenta la desaparición completa de la banda de estiramiento del ácido carboxílico a 1690 cm^{-1}, claramente visible en el espectro del reactivo AG (curva roja). Asimismo, se evidencia la ausencia de la señal del anillo epoxi a 915 cm^{-1}. De manera simultánea, la formación de los nuevos enlaces se confirma por la aparición de una banda intensa en 1730 cm^{-1}, correspondiente al estiramiento C=O de los grupos éster generados durante la reacción (Demongeot et al. 2016; Nartam et al. 2024; H. Yang y Wang 2024). Estos cambios espectrales confirman la ocurrencia de las reacciones que conducen a la formación de la red.

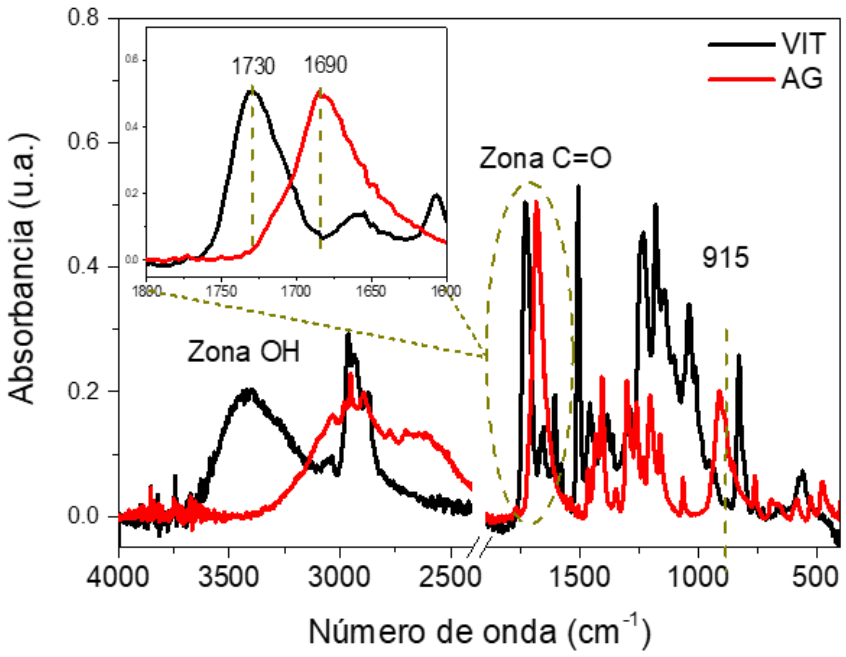


Fig. 5.6 Espectros de FTIR del vitrímero VIT. Comparación con espectro de FTIR de AG.

La síntesis del precursor Ac-AZO se monitoreó mediante espectroscopia FTIR en modo transmisión (rango MIR). Para ello, se tomaron alícuotas a distintos intervalos durante las 6 h de reacción, las cuales fueron depositadas sobre pastillas de KBr empleando THF. Tras la evaporación completa del solvente, se adquirieron los espectros para evaluar el progreso de la funcionalización a través de la evolución de las bandas características de los reactivos y la formación del precursor.

En la primera etapa del proceso, se produce la apertura del anillo anhídrido del MTHPA mediante la reacción con los grupos hidroxilo del AZO. En este mecanismo, el ataque nucleofílico del hidroxilo sobre uno de los carbonilos del anhídrido provoca la apertura del ciclo, generando un grupo ácido carboxílico que, al reaccionar con el OH del AZO, da lugar a la formación de un grupo éster. Como resultado de esta apertura por cada unidad de anillo reaccionada, el precursor conserva un grupo ácido carboxílico libre, el cual es esencial para la posterior etapa de curado de la red.

Los anhídridos presentan dos señales distintivas asociadas a las vibraciones de estiramiento del grupo C=O, que constituyen su principal señal espectroscópica: una banda simétrica (≈1820–1860 cm^{-1}) y otra asimétrica (≈1750–1790 cm^{-1}). En el espectro registrado a t = 0 estos picos se observaron a 1855 cm^{-1} y 1775 cm^{-1} (Fig. 5.7).

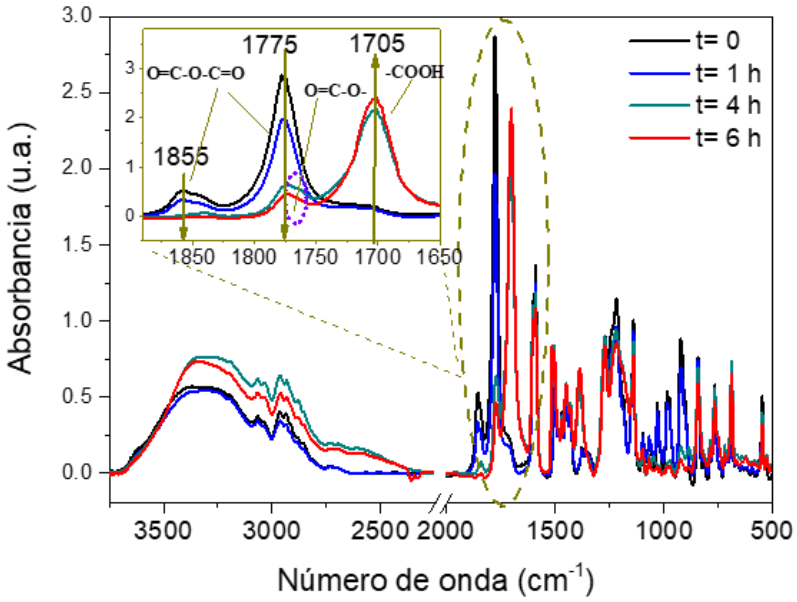


Fig. 5.7 Espectros de FTIR adquiridos durante la reacción de formación de Ac-AZO por 6 h.

A medida que progresa la síntesis, estas bandas disminuyen progresivamente en intensidad, mientras emerge una nueva señal alrededor de 1705 cm^{-1}, atribuida al estiramiento C=O de los ácidos carboxílicos formados. Simultáneamente, se desarrolla una banda en torno a 1750 cm^{-1} asociada al estiramiento C=O de los enlaces éster; esta señal se posiciona en la misma región espectral donde inicialmente se encontraba el estiramiento asimétrico del anhídrido, solapándose con este último durante la reacción. Tras 6 h de reacción, la estabilización de las señales indica que la reacción alcanzó su máxima conversión.

Con el objetivo de estudiar la cinética de curado del sistema vitrimérico VIT-AZO, se realizó un análisis por espectroscopia FTIR en la región del infrarrojo cercano (NIR). Para facilitar la homogeneización y disminuir la viscosidad, la mezcla se precalentó a 100 °C antes de ser transferida a un horno portátil configurado para observar la muestra en modo transmisión. La temperatura se elevó de forma controlada hasta alcanzar los 140 °C de reacción. En la Fig. 5.8 a) se presentan los espectros obtenidos durante el proceso. El avance de la reacción se determinó mediante el seguimiento de la banda

del anillo epoxi a 4530 cm^{-1}, cuya disminución progresiva hasta su completa desaparición actúa como un indicador directo del consumo de los grupos funcionales y el progreso de la reacción. Los espectros se normalizaron con respecto a la señal invariante del anillo aromático de DGEBA a 4621 cm^{-1} (Dannenberg 1963; Peck et al. 1987; Poisson et al. 1996). A partir de este análisis, se obtuvo la curva de evolución de la conversión en función del tiempo (Fig. 5.8 c), la cual muestra que el sistema alcanza una conversión total en aproximadamente 23 min bajo las condiciones de ensayo. Este resultado valida los protocolos de síntesis empleados, confirmando que los tiempos de curado de 2 h utilizados en la preparación de las muestras garantizan una conversión completa de grupos epoxi.

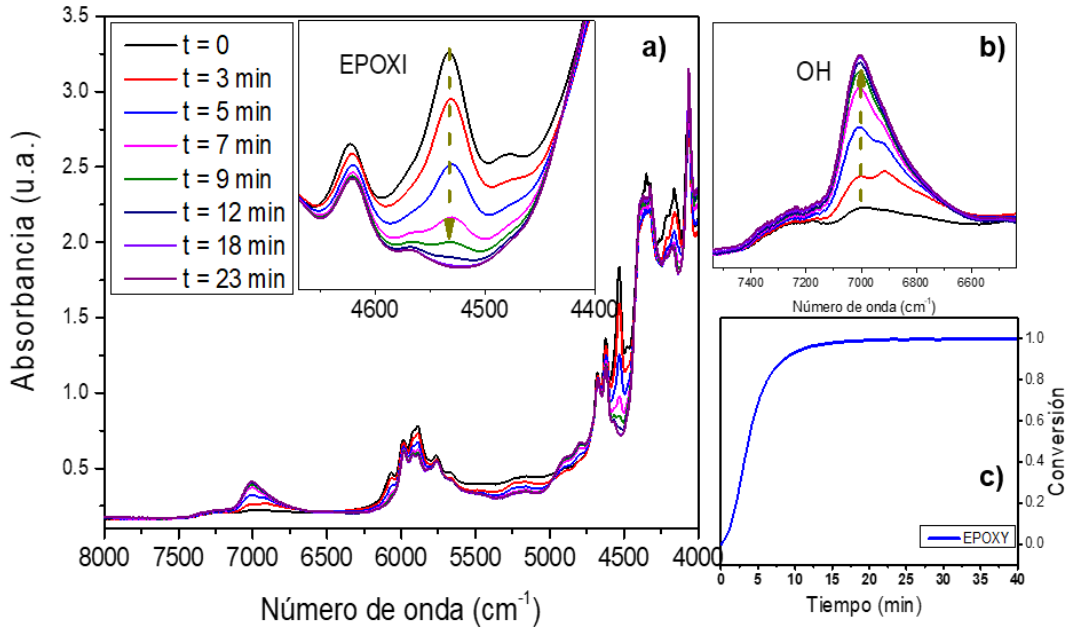


Fig. 5.8 a) FTIR en NIR de la reacción epoxi-ácido, formación de los vitrímeros VIT-AZO. Seguimiento del pico epoxi a 4530 cm^{-1}. b) Pico de hidroxilos, 7000 cm^{-1}. c) Curva de conversión.

Simultáneamente, la formación de la red y el desarrollo de enlaces ß-hidroxiéster se evidencian por el incremento de la banda asociada a los grupos hidroxilo en torno a 7000 cm^{-1} (Fig. 5.8 b). Esta evolución se visualiza de manera integral en la Fig. 5.9, donde los espectros representados en 3D y en proyecciones 2D de densidad de color

permiten contrastar ambas cinéticas. En estos mapas se aprecia con claridad que, mientras el pico del anillo epoxi se consume casi en su totalidad antes de los 20 min, la señal de los grupos hidroxilo experimenta un crecimiento sostenido hasta alcanzar una meseta de intensidad constante. Este comportamiento confirma que la generación de los nuevos enlaces químicos se detiene una vez que el sistema alcanza su máxima conversión.

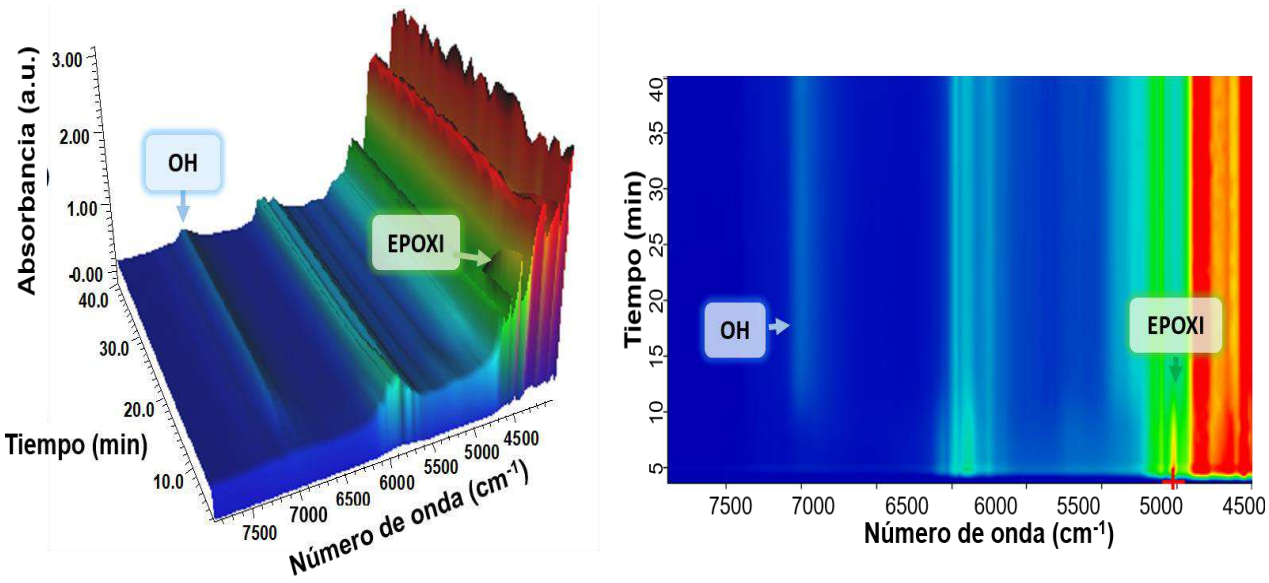


Fig. 5.9 Gráfico de espectros FTIR en 3D y 2D.

Complementariamente, la incorporación efectiva del precursor Ac-AZO en la red polimérica se analizó mediante la comparación de los espectros FTIR del mismo con el del vitrímero final (VIT-AZO). Debido a la naturaleza de las muestras, el precursor se analizó en modo transmisión con una película desde solución de THF sobre una pastilla de KBr, mientras que el VIT-AZO se evaluó en masa mediante el modo ATR.

El avance de la reacción se evidenció por la desaparición de la banda de estiramiento del grupo ácido carboxílico a 1705 cm^{-1} y del pico del anillo epoxi a 915 cm^{-1}. Estos cambios, junto con la aparición de una banda intensa en 1730 cm^{-1} correspondiente al estiramiento C=O de los nuevos enlaces éster, confirman la formación de la red vitrimérica modificada con el cromóforo (Fig. 5.10).

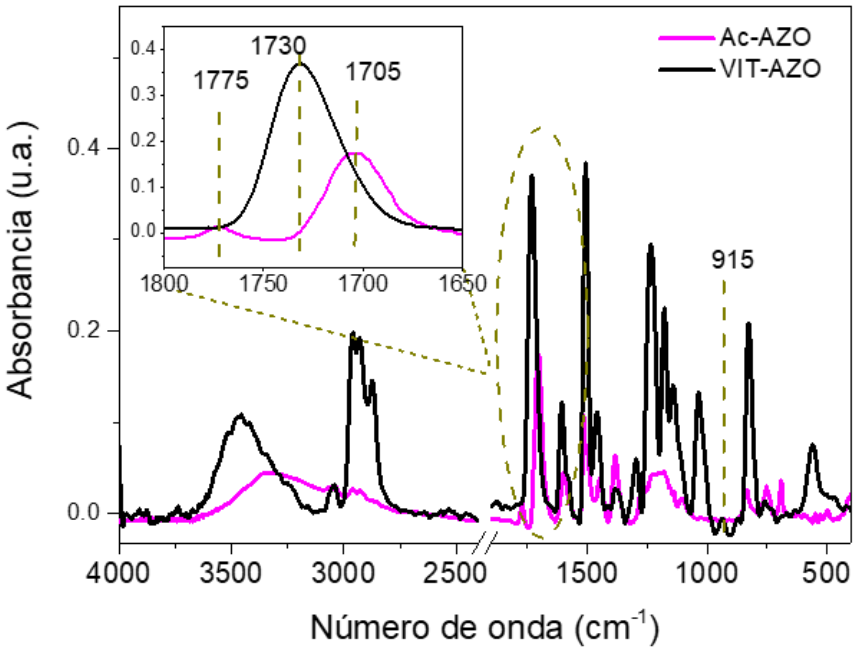


Fig. 5.10 Comparación de espectros de FTIR del Ac-AZO y del VIT-AZO.

Con el objetivo de cuantificar la incorporación efectiva del azobenceno a la red vitrimérica, se realizaron ensayos de extracción de fracciones solubles en solvente, seguidos de un análisis por espectroscopia UV-vis.

En la formación de redes termorrígidas mediante polimerización por etapas, el sistema evoluciona desde una mezcla de monómeros hacia la formación de estructuras ramificadas (oligómeros) de peso molecular creciente. Al alcanzar el punto de gelificación, una de estas estructuras se vuelve "infinita", dando lugar a la red o gel. Sin embargo, no todas las moléculas se integran simultáneamente; de acuerdo con la teoría estadística de redes, las especies de menor tamaño y los monómeros residuales son los últimos en incorporarse (Rosen 1993). Estas especies, que permanecen sin unir al gel, constituyen la fracción soluble o sol y pueden ser extraídas mediante solventes orgánicos sin alterar la integridad de la red, ya que no existen enlaces covalentes que las retengan.

Para este ensayo, una muestra de VIT-AZO se mantuvo sumergida en N,N-dimetilformamida (DMF) durante 3 días. En la Fig. 5.11 a), se compara el espectro UV-vis del extracto con el del AZO puro en DMF. Se observa un máximo de absorción coincidente en longitud de onda (λ = 353 nm), lo que confirma la presencia de especies azobencénicas en la fracción sol. Las diferencias observadas en el perfil de la señal sugieren que el extracto podría no contener únicamente AZO libre, sino una mezcla del cromóforo libre y del mismo unido covalentemente formando oligómeros, fracciones solubles que no llegaron a integrarse a la red tridimensional (gel). La intensa coloración amarilla del extracto (Fig. 5.11 b), es consecuencia del elevado coeficiente de extinción molar del azobenceno, parámetro que refleja la eficiencia con la que el cromóforo absorbe la luz. Esto permite que incluso una baja proporción de estas especies en la fracción sol resulte en señales intensas y claramente detectables mediante espectroscopia UV-vis.

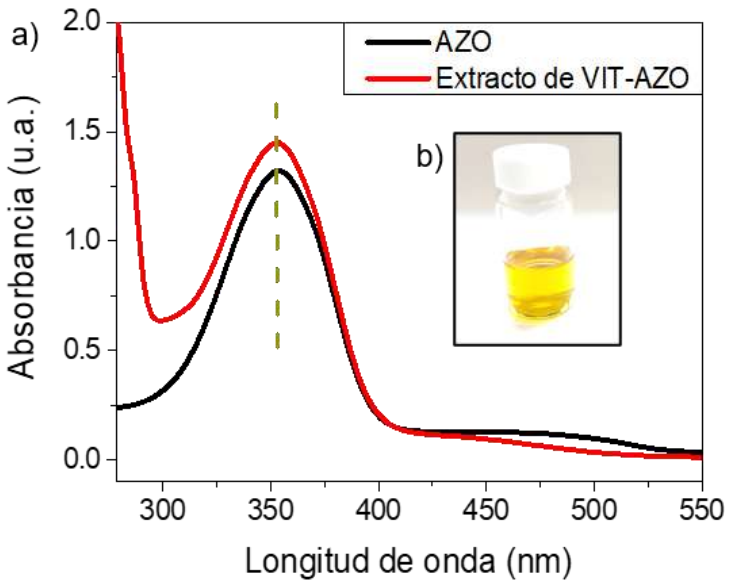


Fig. 5.11 a) Espectro de UV-vis del extracto del VIT-AZO en DMF. b) Fotografía digital del vial con el extracto de VIT-AZO.

Para determinar la fracción de AZO que permaneció unida covalentemente a la red, se construyó una curva de calibración de absorbancia en función de la concentración

utilizando soluciones de AZO en DMF (Fig. 5.12 a). La curva de calibración puede aproximarse como una línea recta en el rango estudiado, como se muestra en la Fig. 5.12 b, y se puede obtener la ecuación, que relaciona la concentración (C) con la absorbancia (A):

$$C\ [ppm] = 5.7339 \times A$$

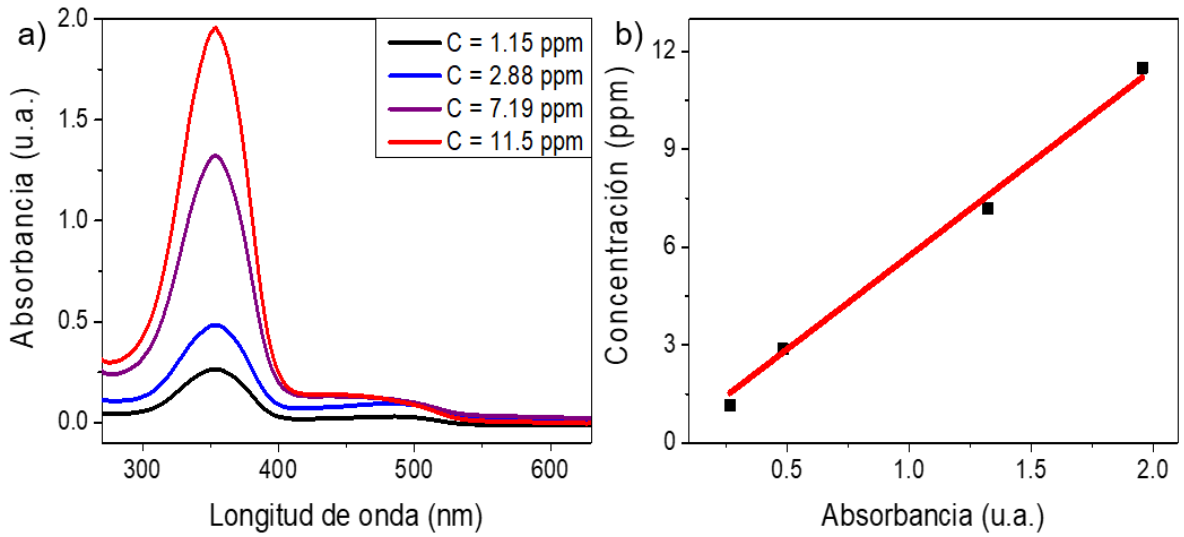


Fig. 5.12 a) Espectros de UV-vis de soluciones de AZO en DMF a distintas concentraciones. b) Curva de calibración de AZO en DMF en función de la absorbancia.

A partir de esta relación y de los espectros obtenidos para el extracto de VIT-AZO en DMF, se estimó una concentración de 91.42 ppm de AZO en la fracción soluble. Considerando el volumen de solvente empleado (10 mL), la masa de AZO extraída fue de 9.14 10^{-4} g, frente a una masa inicial de 0.015255 g de AZO equivalente en la muestra. Estos valores indican que solo un 6% del AZO inicialmente incorporado se detectó en la fracción sol, lo que significa que el 94% restante se encuentra unido covalentemente a la red del gel. Es importante señalar que esta cifra puede ser ligeramente sobreestimada, debido a que algunas de las moléculas iniciales de AZO se volatilizan durante el tratamiento térmico, así como a la incertidumbre inherente al cálculo de los parámetros de la curva de calibración y desplazamientos o solapamientos

del espectro de las especies solubles (oligómeros que contienen grupos fenílicos de DGEBA) respecto al AZO puro con el que se construyó la curva.

Para profundizar en la caracterización de la fracción sol y evaluar la naturaleza de las especies no integradas a la red, se realizó un análisis por SEC. Se compararon los cromatogramas del AZO puro y el precursor Ac-AZO disueltos en THF con los extractos obtenidos de los vitrímeros VIT y VIT-AZO tras su inmersión en el mismo solvente.

En la Fig. 5.13, el cromatograma del Ac-AZO (curva roja) presenta un pico principal a los 18.7 min, el cual coincide exactamente con el tiempo de retención del AZO puro (curva negra). Esta coincidencia indica la presencia de una fracción de AZO que no llegó a reaccionar durante la síntesis del precursor. Asimismo, se observa una distribución de señales a tiempos de retención menores, asociadas a los productos de mayor peso molecular formados por la reacción con el MTHPA.

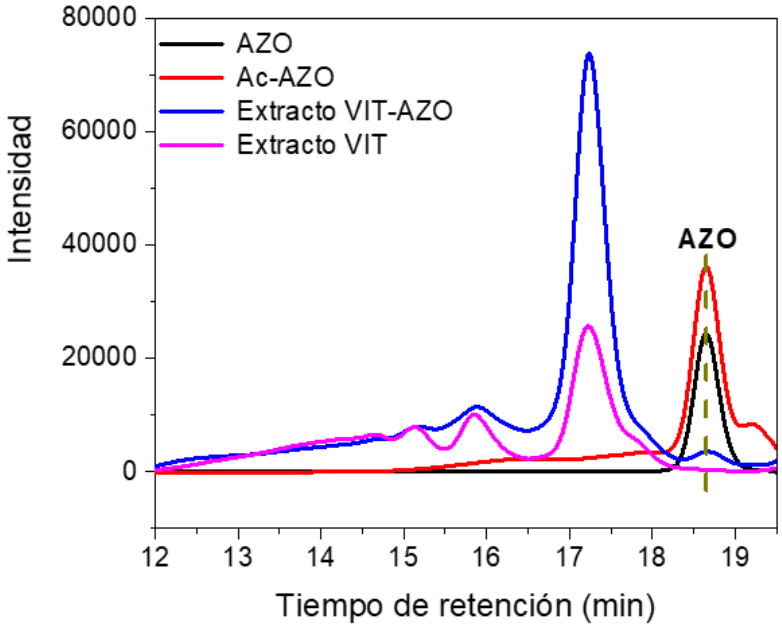


Fig. 5.13 Espectros de SEC de los extractos de VIT y VIT-AZO en THF y el Ac-AZO y AZO puro disueltos en THF.

Los extractos de los vitrímeros VIT y VIT-AZO presentan perfiles cromatográficos similares entre sí (curvas rosa y azul). Ambos muestran señales correspondientes a especies de bajo peso molecular, típicas de una polimerización por etapas donde ciertos oligómeros no alcanzan el grado de polimerización necesario para integrarse al gel. En el extracto del VIT-AZO, se detecta un pico de muy baja intensidad a los 18.7 min coincidente con AZO libre. Es importante notar que, aunque la señal es visible, la respuesta en el detector de índice de refracción puede estar acentuada por las características ópticas del cromóforo, lo que permite detectar aún en pequeñas cantidades. De todas formas, la intensidad de este pico es significativamente menor a las señales de los oligómeros de la reacción epoxi-ácido. Este resultado indica que, dentro de la fracción no entrecruzada extraíble en THF, la proporción de AZO libre es reducida, lo que sugiere que la mayor parte del AZO incorporado reaccionó durante la formación del vitrímero y quedó químicamente integrado al polímero, permaneciendo solo una fracción minoritaria sin reaccionar.

En conjunto, los resultados espectroscópicos y cromatográficos confirman que la estrategia de funcionalización con MTHPA fue determinante para garantizar la arquitectura del material. El uso de este anhídrido aseguró un elevado grado de unión covalente del cromóforo (94%) a la red y el seguimiento por FTIR evidenció la reacción de los grupos epoxi y ácido, confirmando la formación de la red en el tiempo de curado optimizado.

5.4.2 Caracterización térmica y análisis de la estructura de red

Con el fin de evaluar el efecto de la incorporación del cromóforo en el desempeño del material, se analizaron las propiedades térmicas y la integridad de la red mediante DSC, TGA y ensayos de hinchamiento.

El vitrímero VIT presentó una Tg de 57 °C, mientras que para el VIT-AZO se observó un valor ligeramente inferior, de 53 °C (Fig. 5.14). Esta disminución puede atribuirse a que

el precursor Ac-AZO actúa como una unidad monofuncional que se incorpora lateralmente a la red polimérica. Al quedar como un grupo pendiente, no solo no genera nuevos puntos de entrecruzamiento, sino que incrementa el volumen libre y la movilidad segmentaria de las cadenas. Estos factores anticipan una reducción en la densidad de entrecruzamiento efectiva, lo cual resulta consistente con el desplazamiento de la transición vítrea hacia menores temperaturas.

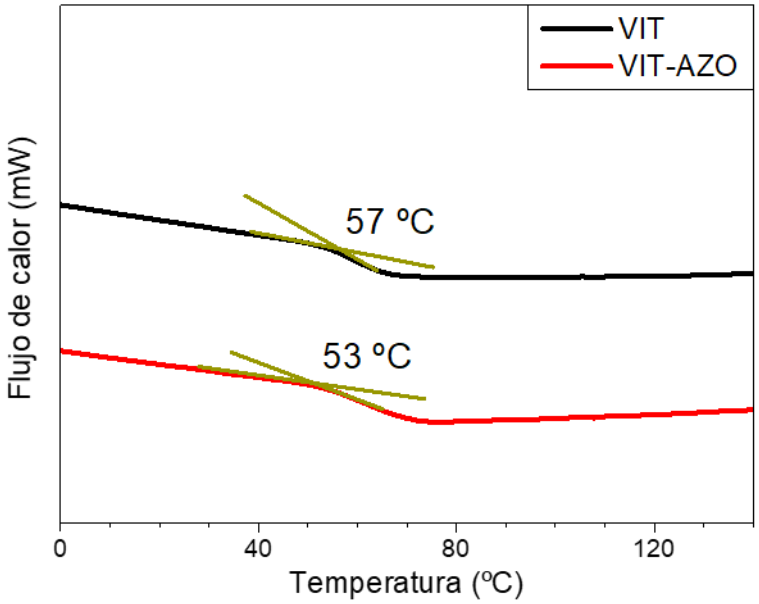


Fig. 5.14 Termogramas de DSC de VIT y VIT-AZO donde se indican las Tg obtenidas al inicio de la transición (10 °C min^{-1}).

Para analizar estructuralmente esta diferencia en el comportamiento térmico, se determinó la fracción de gel (GF) y el porcentaje de hinchamiento de los vitrímeros (Ds) en DMF. La fracción de gel y el porcentaje de hinchamiento constituyen parámetros complementarios que permiten evaluar el grado de entrecruzamiento y la densidad de red de los polímeros. Cabe destacar que este ensayo corresponde al mismo procedimiento de extracción descrito anteriormente para la cuantificación de AZO en la red; sin embargo, mientras que el análisis por UV-vis se centró en la fracción sol (extracto), en esta sección el estudio se enfoca en la caracterización del gel (red), permitiendo evaluar la consolidación global de la red tridimensional.

Las muestras se sumergieron en solvente durante una semana, se pesaron en estado húmedo y, finalmente, se secaron completamente a 150 °C hasta obtener una masa constante. A partir de estos valores se calcularon la fracción de gel (GF) y el porcentaje de hinchamiento (Ds) según las siguientes expresiones:

$$GF = \frac{w_d * 100\ \%}{w_0} \qquad Ds = \frac{w_s - w_d}{w_d} * 100\ \%$$

Siendo, w_0: masa inicial; w_s: masa húmeda y w_d: masa seca y constante. En la Tabla 5.1 se presentan los valores de fracción de gel y porcentaje de hinchamiento obtenidos para los distintos materiales.

Tabla 5.1 Fracción de gel y porcentaje de hinchamiento de VIT y VIT-AZO.

	VIT	**VIT-AZO**
Fracción de gel (GF)	96 %	92 %
Porcentaje de hinchamiento (Ds)	195 %	302 %

En el sistema VIT, la fracción de gel del 96 % indica que la mayor parte del material se ha incorporado a la red tridimensional, dejando solo un 4 % de fracción soluble. En el VIT-AZO, el valor obtenido (92 %) también refleja un curado efectivo, aunque con un porcentaje mayor de material soluble. Es interesante notar que la fracción soluble total en VIT-AZO (8 %) es coherente con el análisis de extractos por UV-vis mencionado previamente, donde se detectó un 6 % de AZO en el solvente. Esto se atribuye a la naturaleza monofuncional del precursor Ac-AZO que, al actuar como una cadena pendiente, limita la formación de nuevos puntos de unión y favorece la existencia de especies de menor peso molecular que no alcanzan a formar parte del gel y que se observan en el sol analizados previamente.

Por otro lado, el mayor grado de hinchamiento observado en el sistema VIT-AZO (302 %) frente al VIT (195 %) confirma la formación de una red más abierta y accesible para

el solvente. Este comportamiento se atribuye, en primera instancia, a la presencia de las unidades de AZO como grupos laterales, los cuales incrementan el volumen libre de la matriz y reducen el número de puntos de unión efectivos por unidad de volumen. Sin embargo, la marcada diferencia en el hinchamiento no responde únicamente a la densidad de entrecruzamiento, sino también a un cambio en la naturaleza química de la red. La incorporación del cromóforo aumenta el contenido de grupos aromáticos en la matriz, modificando su polaridad y aumentando la afinidad termodinámica entre el polímero y el solvente. Esta mayor compatibilidad favorece una interacción más fuerte, facilitando la difusión y absorción de una mayor cantidad de solvente hacia el interior del material. En conjunto, la menor Tg y el elevado grado de hinchamiento del VIT-AZO confirman que la funcionalización con el cromóforo produce una red con mayor movilidad segmentaria y una estructura menos densa y más afín al medio, en comparación con el sistema de referencia VIT.

La estabilidad térmica de los vitrímeros se evaluó mediante TGA bajo atmósfera de nitrógeno. Los ensayos se realizaron sobre muestras de aproximadamente 10 mg en un rango de temperatura de 25 a 600 °C. En la Fig. 5.15 se presentan las curvas de pérdida de masa y velocidad de degradación para ambos sistemas (DTG).

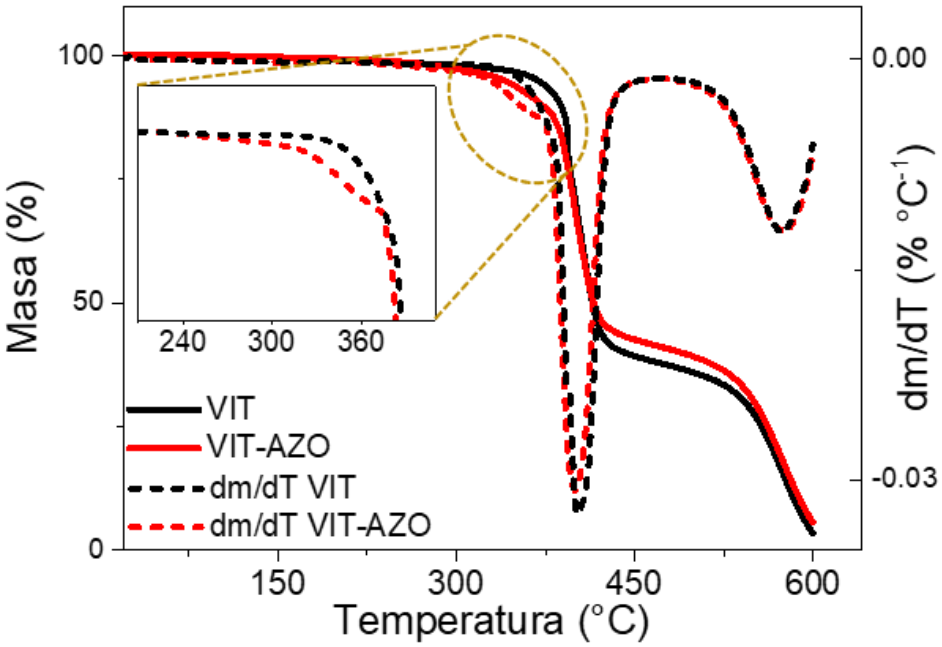


Fig. 5.15 Curvas de TGA y DTG para VIT y VIT-AZO.

Ambos materiales presentan un comportamiento general similar con una elevada estabilidad térmica, ya que no se registran pérdidas de masa significativas por debajo de los 300 °C, descomponiéndose posteriormente en dos etapas bien definidas. La primera etapa, situada entre los 300 y 450 °C, constituye el proceso principal de degradación, donde el vitrímero VIT-AZO presenta un inicio de descomposición ligeramente anticipado (T_{onset} = 376 °C) en comparación con el VIT (T_{onset} = 390 °C). Al analizar las curvas de DTG, este adelanto en la pérdida de masa se manifiesta como un hombro más pronunciado en la curva del sistema con AZO entre los 300 y 370 °C, observada en la ampliación de la Fig. 5.15, lo cual significa una menor estabilidad inicial frente al VIT.

Esta degradación temprana en el VIT-AZO es consistente con los parámetros de red analizados previamente. Por un lado, una fracción de gel ligeramente menor (92 %) implica una mayor proporción de especies solubles y oligómeros de bajo peso molecular que, al no estar integrados a la red, son térmicamente más lábiles y propensos a la volatilización. Por otro lado, el elevado grado de hinchamiento observado para este

sistema confirma una arquitectura más laxa y con mayor volumen libre. Esta configuración no solo reduce la estabilidad de los enlaces frente a la degradación térmica, sino que facilita la difusión de los productos de descomposición volátiles hacia el exterior de la muestra, contribuyendo al adelanto observado en la T_{onset}. Este fenómeno de degradación anticipada en redes modificadas con grupos laterales ha sido reportado en otros sistemas, donde la menor conectividad de las unidades funcionales reduce la estabilidad térmica local de la estructura (Tachibana et al. 2011; Ziegler-Borowska et al. 2016).

De acuerdo con lo reportado para sistemas epoxi-ácido y vitrímeros similares, el esquema de degradación observado puede interpretarse a partir de mecanismos sucesivos de descomposición térmica (Garg Sultania et al. 2014; Dai et al. 2023; Abbasi y Jannesari 2024). La primera etapa, cuyo máximo de DTG se observa a 400 °C se asocia a: (i) la ruptura de enlaces éster y grupos carboxílicos libres que poseen menor estabilidad térmica que los núcleos aromáticos; (ii) procesos de descarboxilación con liberación de CO_2; y (iii) la volatilización de componentes minoritarios como catalizador residual y, fundamentalmente en el caso del VIT-AZO, de aquellas fracciones de bajo peso molecular identificadas en los ensayos de extracción. La segunda etapa de degradación, con un máximo en la velocidad de pérdida de masa en 570 °C, corresponde a la degradación de la matriz polimérica remanente mediante: (i) la escisión extensiva de enlaces C-C y C-O tanto en segmentos aromáticos como alifáticos; y (ii) procesos de pirólisis que conducen a la formación final de residuo carbonoso.

Considerando globalmente los resultados de la caracterización química y térmica, si bien la incorporación de AZO conduce a una red vitrimérica con una Tg y una estabilidad térmica ligeramente menores que las del sistema base (VIT), estas propiedades se mantienen dentro de rangos que garantizan la integridad estructural del material durante su manipulación y análisis. La menor densidad de entrecruzamiento del VIT-AZO, derivada de la unión covalente del cromóforo como cadena pendiente, resulta en una

arquitectura de red más abierta y flexible. Esta configuración es de particular interés, ya que una matriz con mayor volumen libre y movilidad segmentaria podría favorecer tanto la eficiencia del proceso de fotoisomerización del AZO como la dinámica de intercambio de enlaces propia de la naturaleza vitrimérica del sistema.

5.5 PROPIEDADES MECÁNICAS Y COMPORTAMIENTO DE AUTORREPARACIÓN

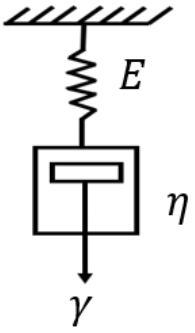
Para evaluar la dinámica interna de los vitrímeros y su capacidad de reorganización, es fundamental analizar su respuesta viscoelástica y de relajación de tensiones. En polímeros lineales, esta relajación ocurre principalmente por el deslizamiento relativo de las cadenas asociado al movimiento segmentario (W. Liu et al. 2017). En contraste, en los termorrígidos convencionales, dicha movilidad se encuentra restringida por entrecruzamientos permanentes y depende mayormente de interacciones físicas o volumen libre disponible (Brahatheeswaran y Gupta 1993; Denissen et al. 2015). En los vitrímeros, en cambio, la relajación puede ser más ágil y completa, permitiendo una reorganización química de la red mediante intercambios covalentes dinámicos sin pérdida de conectividad (Fortman et al. 2019; Roig et al. 2023).

En este contexto, el DMA constituye una herramienta esencial para descomponer la respuesta mecánica en sus componentes elástica (E') y viscosa (E''). A partir de estos parámetros es posible identificar la transición asociada a los movimientos cooperativos de los segmentos de cadena, conocida como transición α (Tα), la cual se correlaciona estrechamente con la temperatura de transición vítrea (Tg) y define el rango térmico en el que la red adquiere la movilidad necesaria para disipar energía mecánica y activar los procesos dinámicos (Menard 2008; Ferry 1980). Si bien los valores de Tg determinado por DMA y DSC pueden diferir ligeramente debido a la naturaleza mecánica o térmica

de cada técnica, la comparación entre ambos permite una caracterización integral del estado dinámico de la red (F. I. Altuna et al. 2016; Snijkers et al. 2016).

Para cuantificar esta dinámica, los ensayos de relajación de tensiones permiten monitorear la disipación del esfuerzo bajo deformación constante. Este fenómeno se describe comúnmente mediante el modelo de Maxwell, el cual es un indicador directo de la eficiencia de los procesos de intercambio de enlaces en el material (Berne et al. 2025). Este modelo en el cual el material se representa mediante un elemento elástico (resorte) y uno viscoso (pistón) dispuestos en serie (Fig. 5.16), describe la relajación de tensiones a partir de la evolución del módulo relativo E/E_0 en función del tiempo, donde E_0 corresponde al módulo inicial tras la aplicación de la deformación. El parámetro clave es el tiempo característico de relajación (λ), definido como el tiempo necesario para que el material relaje aproximadamente el 63 % de la tensión aplicada ($E/E_0 = 1/e$) (Macosko 1994).

Desde un punto de vista macroscópico, esta capacidad de reorganización puede aprovecharse mediante la deformación inducida térmicamente, donde el material evoluciona hacia una nueva forma permanente al activarse los intercambios dinámicos.



$$E(t) = E_0\, e^{-t/\lambda}$$

Fig. 5.16 Esquema y ecuación del Modelo de Maxwell.

A su vez, puede utilizarse para inducir autorreparación de microgrietas superficiales o *scratchs*, es decir utilizar la deformación térmica para la redistribución del material hacia la zona afectada (Huiqi Zhang 2021; B. Yang et al. 2020). Sumado a este mecanismo térmico, la incorporación de AZO introduce una vía de activación adicional y

complementaria. Como se discutió en el capítulo 4, la fotoisomerización del AZO permite inducir el movimiento de cadenas de forma localizada y remota mediante estímulos lumínicos. Esta capacidad de generar transporte de masa fotoinducido a temperatura ambiente ofrece una vía alternativa para la reparación de daños no solo mediante calor, sino también a través de energía lumínica.

La eficiencia de los procesos de autorreparación depende de la naturaleza mecánica del daño inducido. En redes rígidas con alta densidad de entrecruzamiento, predomina una fractura frágil (microgrietas con mínima deformación plástica), lo que limita la disponibilidad de material en la zona afectada. Por el contrario, en redes más laxas o con mayor volumen libre, prevalece un régimen dúctil, donde el material se desplaza lateralmente formando una morfología de “montaña-valle” (Wool 1995; Briscoe et al. 1996). Esta distinción es determinante, ya que define si la fuerza impulsora de la reparación debe actuar para cerrar un surco abierto o para redistribuir un exceso de masa superficial hacia la cavidad del daño.

Bajo estos criterios, en esta sección se presentan los resultados obtenidos mediante DMA para caracterizar las transiciones térmicas, seguidos por el análisis de relajación de tensiones. Por último, se evalúa la capacidad de autorreparación superficial bajo estímulos térmicos y lumínicos.

5.5.1 Relajación de tensiones

Se realizaron ensayos de DMA con el objetivo de caracterizar cuantitativamente las propiedades viscoelásticas de los vitrímeros VIT y VIT-AZO. Los ensayos se llevaron a cabo en modo dinámico (flexión en tres puntos), con una velocidad de calentamiento de 5 °C min^{-1}, en el rango de temperaturas comprendido entre 20 y 130 °C. En la Fig. 5.12 se presentan las curvas del módulo de almacenamiento (E′), módulo de pérdida (E″) y tan δ para ambos sistemas. La Tg se determinó a partir del máximo del módulo E″, asociado a la transición α del material. Para el vitrímero VIT-AZO se obtuvo una Tg de

59 °C, mientras que para el sistema VIT la transición se desplazó hacia una temperatura más elevada, cercana a los 70 °C. Sin considerar las diferencias entre las técnicas antes mencionadas, la menor Tg del sistema funcionalizado guarda una estrecha relación con los resultados de DSC analizados previamente, confirmando que la incorporación de las unidades de AZO laterales incrementa la movilidad segmentaria de la red.

Asimismo, el módulo de almacenamiento al superar la Tg (zona de meseta o *plateau* gomoso) es sistemáticamente mayor para el material VIT que para VIT-AZO. Este parámetro está directamente relacionado con la concentración de cadenas de red elásticamente activas, la cual es proporcional a la densidad de entrecruzamiento (Menard 2008). El menor valor del módulo gomoso en el sistema VIT-AZO refleja, por lo tanto, una menor densidad de entrecruzamiento efectiva en comparación con el VIT. Este resultado es consistente con la estructura de la red, donde la sustitución parcial del agente de curado bifuncional (AG) por el precursor monofuncional Ac-AZO limita la conectividad tridimensional al actuar este último como un agente de terminación de cadena.

Por lo tanto, el menor valor de E' registrado para el VIT-AZO guarda una estrecha coherencia con el mayor grado de hinchamiento observado (Tabla 5.1). La convergencia de estos resultados ratifica la formación de una red con menor densidad de entrecruzamiento efectiva, consolidando un modelo de estructura más abierta y laxa para el sistema funcionalizado. En definitiva, la consistencia entre los parámetros mecánicos (DMA), térmicos (DSC) y fisicoquímicos (hinchamiento y fracción de gel) pone de manifiesto que la incorporación del cromóforo no solo aporta fotosensibilidad, sino que modifica la topología de la red hacia una estructura con mayor volumen libre y menor restricción mecánica, factores que, son determinantes para la dinámica de autorreparación y foto-respuesta (Z. Wang et al. 2018; Mao Chen et al. 2022; Yuzhan Li et al. 2016).

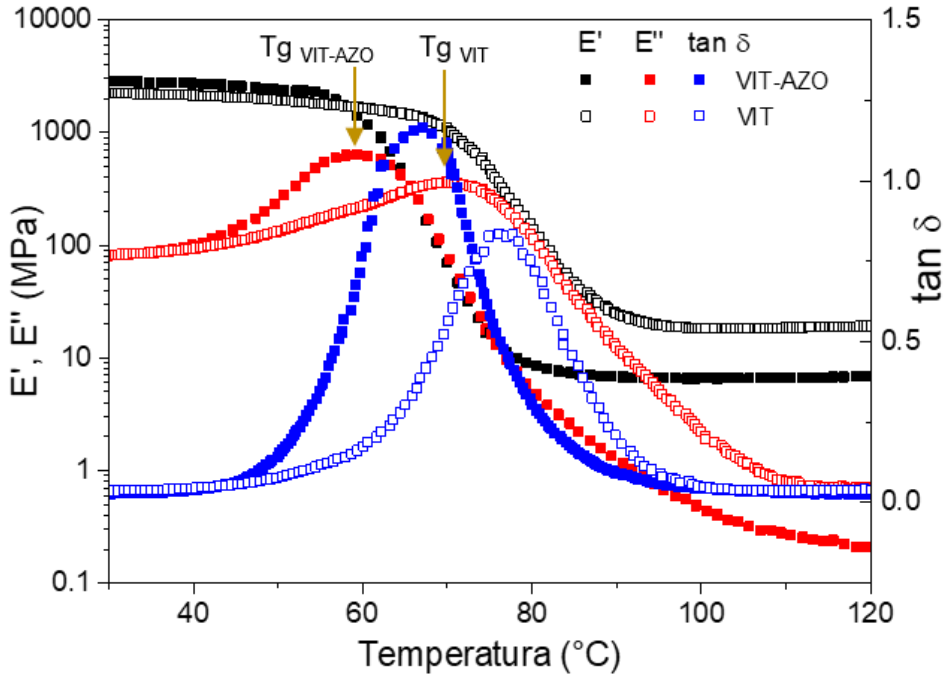


Fig. 5.12 Resultados de DMA de los vitrímeros VIT y VIT-AZO. Variación del módulo de almacenamiento (E′), módulo de pérdida (E″) y tan δ en función de la temperatura. Tg $_{VIT}$ y Tg $_{VIT-AZO}$ obtenida en el máximo del E″.

Para evaluar de manera cualitativa la dinámica de intercambio de la red, se realizaron ensayos de relajación de tensiones mediante ciclos térmicos de deformación y recuperación en muestras de ambos vitrímeros, VIT y VIT-AZO, con dimensiones aproximadas de 45 y 65 mm de longitud, 5 mm de ancho y espesores de 3 mm y 1.5 mm, respectivamente. A diferencia de un termorrígido convencional, donde una deformación impuesta por encima de la Tg se recupera completamente al recalentar el material (memoria de forma), en los vitrímeros parte de esa deformación se vuelve permanente debido a la reorganización de los enlaces dinámicos (DTEs) (Montarnal et al. 2011; Denissen et al. 2016).

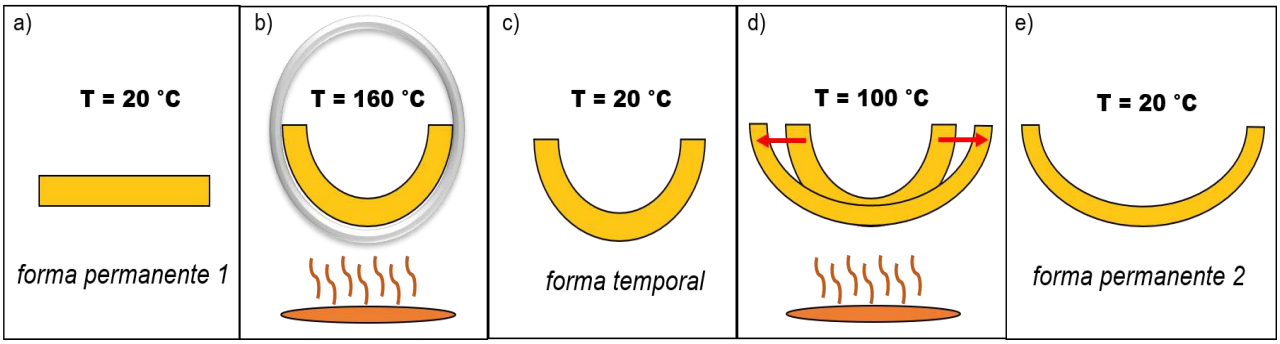


Fig. 5.17 Esquema del ensayo de relajación de tensiones. a) Forma permanente 1 (original). b) Primer calentamiento con restricción a 160 °C (2 h). c) Fijación de la forma temporal a temperatura ambiente. d) Recalentamiento a 100 °C (10 min) sin restricciones. e) Forma permanente 2 tras relajación por DTEs.

Un esquema del procedimiento se presenta en la Fig. 5.17. Las muestras planas *(forma permanente 1,* a) se confinaron en anillos rígidos para imponer una curvatura y se mantuvieron a 160 °C durante 2 h (Fig. 5.17 b). A esta temperatura, superior a la Tg, se activa la transesterificación, permitiendo que las tensiones generadas por el anillo se disipen mediante la ruptura y formación de nuevos enlaces, adaptando la topología de la red a su nueva geometría (F. I. Altuna et al. 2016). Tras el enfriamiento bajo confinamiento, la forma queda fijada por la transición al estado vítreo, obteniéndose la *forma temporal.* Al retirar las restricciones, la muestra experimenta una pequeña recuperación elástica instantánea, pero mantiene la curvatura impuesta. El registro del *antes* y *después* de esta etapa se observa en la Fig. 5.18 a y b).

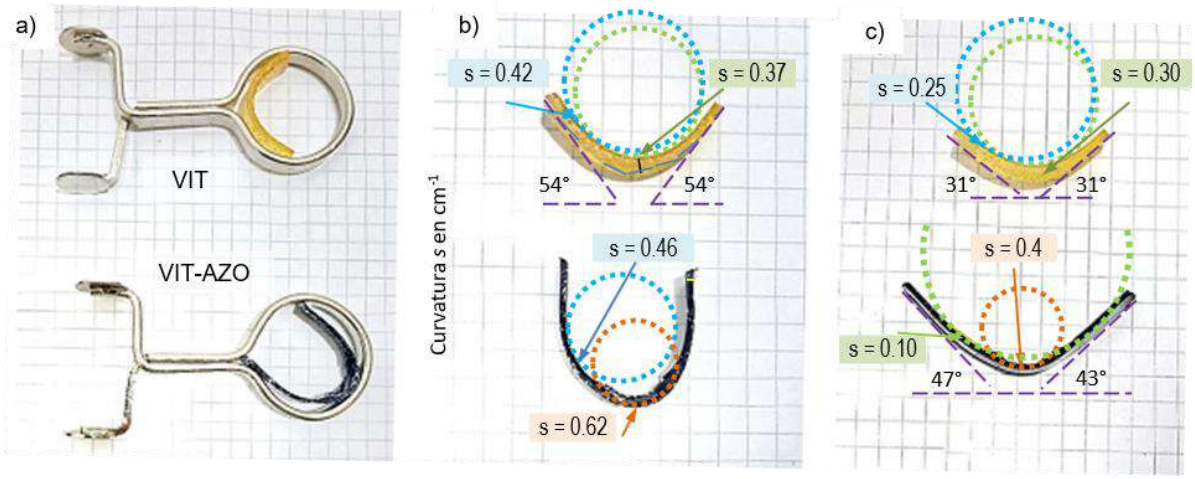


Fig. 5.18 Registro fotográfico del ensayo de relajación de tensiones para VIT y VIT-AZO. a) Muestras bajo restricción mecánica a 160 °C. b) Estado tras el desmolde a temperatura ambiente (forma temporal). c) Evolución hacia la forma permanente 2 tras el recalentamiento a 100 °C (10 min).

En una segunda etapa, las muestras se calentaron a 100 °C (por encima de la Tg) durante 10 min sin ninguna restricción mecánica, observándose una disminución parcial de la curvatura a medida que evolucionaron hacia una nueva forma (*forma permanente 2*) (Fig. 5.17 d y e). Este comportamiento indica una recuperación incompleta de la forma original, ya que la red polimérica solo recupera la fracción de deformación de naturaleza elástica. A diferencia de una red entrecruzada convencional, donde los enlaces permanentes actúan con memoria elástica que conduce a una recuperación total al superar la Tg, en los vitrímeros la deformación impuesta se integra en la topología de la red por relajación de tensiones. Esta relajación ocurre de manera efectiva mientras la muestra permanece confinada a 160 °C; en este estado, las DTEs permiten que la red disipe la energía elástica acumulada, reorganizando sus enlaces para adoptar la geometría curva como una nueva configuración de equilibrio (*forma permanente 2*). En consecuencia, al recalentar la muestra sin restricciones, esta no regresa a su estado plano original, sino que estabiliza una forma intermedia que evidencia cuánta tensión fue relajada químicamente durante el tratamiento térmico (Fig. 5.18 c).

Para describir este comportamiento se utilizó la curvatura (s) de las muestras en su *forma temporal* y su *forma permanente 2*. La misma se calculó como el recíproco del

radio de curvatura (R), de acuerdo con la relación s = 1/R. El radio R se determinó mediante el Método de la Sagita (o método de la cuerda), a partir de mediciones realizadas directamente sobre el perfil superficial de las muestras, según la expresión:

$$R = \frac{D^2}{8 \times h} + \frac{h}{2}$$

donde R es el radio de curvatura de la superficie (cm), D es el diámetro de la cuerda, definido como la distancia entre dos puntos seleccionados sobre la curva, h es la Sagita, correspondiente a la altura o profundidad perpendicular medida desde el punto medio de la cuerda hasta el punto más alto del arco de la curva.

Los resultados, resumidos en la Tabla 5.2 y las imágenes de la Fig. 5.18, confirman que ambos materiales retienen parte de la deformación impuesta y estabilizan en una nueva forma permanente, validando su naturaleza vitrimérica. En este sentido, es fundamental notar que una menor recuperación hacia la forma plana original (es decir, una curvatura final más cercana a la impuesta por el anillo) es evidencia de una relajación de tensiones efectiva, diferenciándose de los termorrígidos convencionales que recuperarían el 100% de su forma original.

Al analizar los valores de curvatura, debe considerarse que las diferencias en las dimensiones iniciales de las probetas y su relación con el radio de confinamiento impiden una comparación directa de los porcentajes de fijación; por ello, el análisis se centra en la respuesta individual de cada sistema.

En el caso del VIT, los puntos medidos reflejaron una capacidad de permanencia de la forma de hasta el 80 % en la forma permanente 2. Por su parte, en el sistema VIT-AZO, dicha capacidad varió entre el 20 % y el 60 %. Esta dispersión responde a que, al ser una muestra de mayor longitud, existen variaciones en el grado de restricción mecánica a lo largo de la probeta: mientras que la zona central, en mayor contacto con el anillo, mantiene mejor la curvatura, las zonas cercanas a los extremos poseen mayor libertad

de retracción elástica, lo que dificulta la fijación de la forma en esas secciones. No obstante, los resultados confirman la presencia de relajación en ambos sistemas.

Finalmente, para asegurar que el fenómeno observado se debe a la naturaleza vitrimérica y no a una degradación o pérdida de entrecruzamientos, las muestras se deformaron mecánicamente a 200 °C y se aplanaron. Al recalentarlas a 200 °C, ambas muestras recuperaron su *forma permanente 2*. Este comportamiento confirma que la incorporación del cromóforo no interfiere con la capacidad de la red para reorganizarse mediante la relajación de tensiones característica de las DTEs, permitiendo la transición entre formas permanentes distintas.

Tabla 5.2 Resumen de los valores de curvatura y reducción porcentual en diferentes puntos de cada muestra.

	FORMA TEMPORAL (Fig. 5.18 b)	**RELAJACIÓN (Fig. 5.18 c)**	**PORCENTAJE DE FIJACIÓN**
Muestra	Curvatura (*s*) después de 2 h a 160 °C (cm^{-1})	Curvatura (*s*) después de 10 min adicionales a 100 °C siguiendo el procedimiento anterior (cm^{-1})	Capacidad de fijación de la forma (%)
VIT	0.42	0.25	59.5
	0.37	0.30	81.1
VIT-AZO	0.46	0.10	21.7
	0.62	0.40	64.5

Con el fin de evaluar su comportamiento viscoelástico a altas temperaturas, se realizaron ensayos cuantitativos de relajación de tensiones. El estudio se centró en el sistema VIT-AZO a tres temperaturas (160, 180 y 200 °C), utilizando al vitrímero VIT como referencia a 180 °C para evaluar el impacto de la funcionalización en la dinámica de red. En la Fig. 5.19 se presenta la evolución del módulo relativo (E/E_0) en función del tiempo. Como es característico en los vitrímeros, todas las curvas muestran una disminución del esfuerzo con el tiempo, lo que confirma la activación térmica de las

reacciones de transesterificación (Menard 2008). En el sistema VIT-AZO, se observa claramente que el aumento de la temperatura acelera la velocidad de reorganización de la red y, en consecuencia, la relajación de tensiones, reduciendo significativamente el tiempo necesario para disipar las tensiones elásticas.

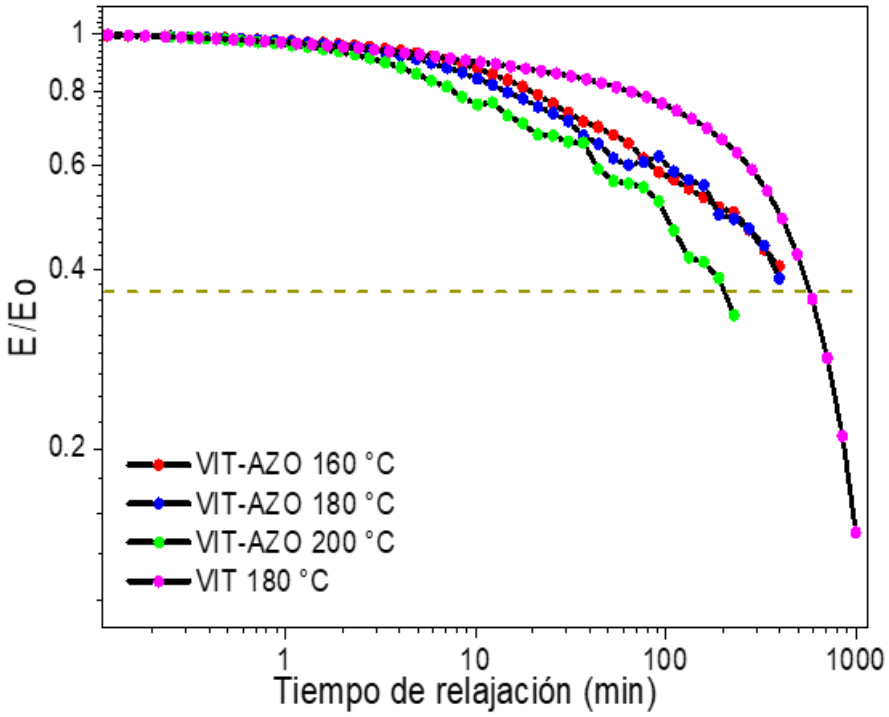


Fig. 5.19 Ensayo reológico de relajación de tensiones de VIT y VIT-AZO. Evolución del módulo relativo (E/E_0) en función del tiempo a 160, 180 y 200 °C. La línea horizontal $E/E_0 = 1/e$ indica el criterio utilizado para la determinación del tiempo característico de relajación según el modelo viscoelástico de Maxwell.

Los tiempos característicos de relajación se determinaron identificando el tiempo en el cual el módulo relativo decae hasta $1/e \approx 0.37$ de su valor inicial, de acuerdo al criterio del modelo de Maxwell (Tabla 5.3).

Tabla 5.3 Tiempos de relajación (min) basados en el modelo de Maxwell para VIT-AZO a las temperaturas ensayadas y para VIT a 180 °C.

	160 °C	**180 °C**	**200 °C**
VIT-AZO	488	420	204
VIT	-	567	-

Al comparar ambos sistemas a 180 °C, se evidencia que el VIT-AZO inicia la relajación anticipadamente y la completa de forma más rápida que el VIT (420 min frente a 567 min, respectivamente). Esta diferencia en la respuesta viscoelástica puede atribuirse a una combinación de factores estructurales y químicos. Como se discutió previamente al analizar la densidad de entrecruzamiento mediante los ensayos de hinchamiento y el módulo de almacenamiento en la región gomosa, el sistema VIT-AZO posee una red más laxa y con un mayor volumen libre asociado. Esta configuración topográfica facilita el movimiento segmentario de las cadenas, reduciendo las restricciones físicas para que los grupos reactivos alcancen el estado de transición necesario durante los intercambios dinámicos.

Por otro lado, no se debe descartar un posible componente cinético de origen químico. La incorporación del AZO, que actúa como base de Lewis debido a los pares electrónicos libres de los átomos de nitrógeno, podría ejercer un efecto catalítico intrínseco en las reacciones de transesterificación (Otera 1993; Capelot et al. 2012; Fortman et al. 2018). De este modo, el cromóforo no solo alteraría la arquitectura de la red favoreciendo la movilidad segmentaria, sino que también podría acelerar la velocidad de intercambio de las DTEs, resultando en los menores tiempos de relajación observados para el material funcionalizado. En consecuencia, dado que ambos fenómenos operan de forma simultánea, no es posible discernir si la mayor movilidad de la matriz es potenciada por el efecto catalítico del AZO o si prevalece como el mecanismo dominante en la relajación de tensiones.

Es importante destacar que, a tiempos prolongados (mayores a 10 min) y especialmente a temperaturas de 180 y 200 °C, las curvas experimentales presentan desviaciones de la tendencia exponencial ideal, manifestadas como cambios de pendiente o mesetas suaves del módulo relativo. Estas irregularidades sugieren que la relajación en estas redes no responde a un único mecanismo simple, sino que podrían coexistir múltiples procesos de disipación de energía o una distribución de tiempos de relajación debido a

la heterogeneidad de la red. De todas formas, no se pueden omitir posibles factores técnicos intrínsecos al ensayo a altas temperaturas, tales como ligeros deslizamientos en las mordazas o variaciones en el contacto efectivo de la muestra, que podrían contribuir a estas desviaciones en regímenes de tiempo prolongados. En consecuencia, la aplicación del modelo de Maxwell debe interpretarse como una aproximación fenomenológica, ya que estas desviaciones podrían introducir incertidumbre en los valores de los tiempos extraídos.

En relación a esto, para obtener un parámetro comparativo de la cinética de red, es necesario considerar que la respuesta viscoelástica real es el resultado de una estructura molecular compleja. El modelo de Maxwell simple, compuesto por un único elemento elástico y uno viscoso en serie, parte del supuesto de que todas las cadenas de la red relajan de manera sincrónica bajo un único tiempo de respuesta (Macosko 1994). Sin embargo, las desviaciones observadas sugieren la existencia de una distribución de tiempos de relajación (Montarnal et al. 2011). Esta complejidad es inherente a la naturaleza de las redes obtenidas, donde coexisten zonas con distinta densidad de entrecruzamiento, entornos locales diferenciados por la presencia de los grupos AZO y posibles interacciones físicas adicionales, como enlaces puente de hidrógeno, que actúan en paralelo a los intercambios químicos. De igual modo, no pueden descartarse factores técnicos propios del ensayo, como el deslizamiento de la muestra en las mordazas, que podrían acentuar estas desviaciones a altas temperaturas.

Por lo tanto, se sugiere para futuros trabajos el empleo de modelos viscoelásticos más robustos, como por ejemplo el Modelo de Maxwell Generalizado (Ferry 1980). Este enfoque, consistente en un arreglo de varios elementos de Maxwell dispuestos en paralelo, permitiría deconvolucionar la respuesta mecánica global en sus distintos componentes, facilitando una comprensión más profunda de cómo la heterogeneidad de la red y la funcionalización con AZO afectan a los diversos mecanismos de disipación

de energía activos en el material. Complementariamente, el uso de mordazas estriadas o el empleo de modos de deformación en compresión permitirían independizar la respuesta molecular de potenciales artefactos experimentales, asegurando una caracterización unívoca de la dinámica de la red.

5.5.2 AUTORREPARACIÓN

Con el objetivo de evaluar y comparar la capacidad de autorreparación superficial de los vitrímeros VIT y VIT-AZO, así como analizar la influencia de estímulos externos como el calor y la luz UV en los mecanismos de reparación, se realizaron *scratchs* superficiales sobre tres muestras de cada material, aplicando presión con aguja de coser para levantar material. Posteriormente, se estudiaron tres procedimientos de reparación:

(i) autorreparación térmica, mediante tratamientos a 100 °C o 160 °C durante 3 h;

(ii) autorreparación inducida por luz, utilizando radiación UV (LED, 365 nm, 1.7 mW cm^{-2}) a temperatura ambiente durante 3 h;

(iii) autorreparación dual: inducida por calor y luz, donde actúan conjuntamente ambos estímulos mediante LED UV (365 nm, 1.7 mW cm^{-2}) y placa calefactora a 100 °C o 160 °C durante 3 h.

La evolución del proceso de reparación se evaluó mediante perfilometría de contacto, midiendo la profundidad de los *scratchs* antes y después de la aplicación del estímulo correspondiente.

5.5.2.1 AUTORREPARACIÓN TÉRMICA

Con el fin de evaluar la autorreparación térmica, las muestras previamente dañadas de VIT y VIT-AZO se expusieron a calor, colocándolas en estufa a 100 °C durante 3 h. En estas condiciones, el vitrímero VIT presentó un grado de reparación del 15 %, mientras

que el VIT-AZO alcanzó una reparación del 56 %, tal como se observa en las mediciones de perfilometría mostradas en la Fig. 5.20 a) y b). En dichas figuras se comparan los perfiles de profundidad del *scratch* original (curva negra) y del mismo luego de la exposición (curva roja), evidenciándose una disminución más marcada en el caso del material modificado con AZO.

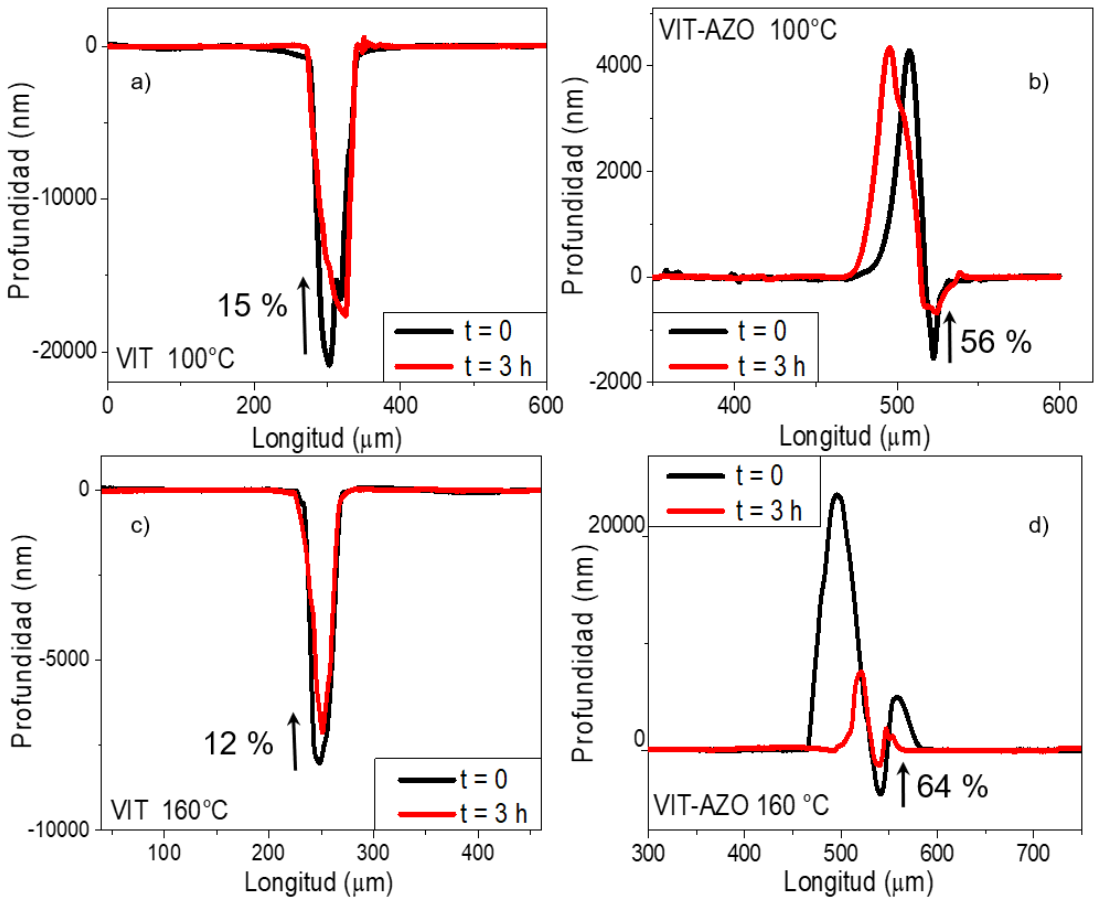


Fig. 5.20 Mediciones de profundidad del *scratch* por perfilometría de contacto de muestras autorreparadas térmicamente: a) VIT a 100 °C, b) VIT-AZO a 100 °C, c) VIT a 160 °C y d) VIT-AZO a 160 °C.

Dado que la temperatura de 100 °C podría no ser suficientemente elevada en relación con la Tg de los vitrímeros, para activar de manera eficiente los mecanismos de transesterificación, se realizaron ensayos a 160 °C. Bajo estas condiciones, el grado de reparación fue del 12 % para VIT y del 64 % para VIT-AZO (Fig. 5.20 c y d). Si bien en el caso del VIT la reparación se mantuvo moderada y similar a la observada a menor

temperatura, el VIT-AZO mostró un incremento adicional en la disminución de la profundidad del *scratch*.

Al elevar la temperatura a 160 °C, el sistema VIT-AZO exhibió un flujo de material significativamente más pronunciado. Esto se manifestó no solo en la reducción de la profundidad del *scratch*, sino también en la atenuación de los “picos” o irregularidades de material desplazado que rodean la zona dañada (Fig. 5.20 d). Este comportamiento indica que la presencia del AZO intensifica la fuerza impulsora del proceso de autorreparación, favoreciendo una redistribución más eficiente del polímero hacia la zona dañada. En contraste, el sistema VIT no mostró mejoras sustanciales al incrementar la temperatura, sugiriendo que, en ausencia del cromóforo, la movilidad térmica resulta insuficiente para promover el cierre del *scratch* bajo estas condiciones.

La mayor eficiencia de reparación en el VIT-AZO responde, en primera instancia, a la estructura de su red. Como se demostró en los ensayos reológicos, la incorporación lateral del AZO reduce la densidad de entrecruzamiento y aumenta el volumen libre, facilitando el movimiento segmentario necesario para el flujo local. Este efecto de “red abierta” se complementa con la naturaleza vitrimérica del sistema: la activación de las DTEs a altas temperaturas permite la reorganización topológica de la red, siendo este proceso más eficiente en el VIT-AZO debido a las menores restricciones mecánicas que presenta su estructura.

Adicionalmente, la presencia de unidades de AZO introduce una contribución conformacional vinculada a su isomerización térmica. A las temperaturas de ensayo, el equilibrio dinámico entre los isómeros *cis* y *trans* genera micro-movimientos segmentarios que asisten en la redistribución del material. Este fenómeno, reportado por autores como Rietze et al., sugiere que el AZO puede inducir reorganizaciones estructurales incluso en ausencia de estímulo lumínico, actuando como un facilitador cinético del proceso de reparación (Rietze et al. 2017).

En síntesis, la autorreparación térmica del VIT-AZO es el resultado de un efecto sinérgico: la activación de intercambios covalentes dinámicos, una topología de red más laxa y la movilidad adicional aportada por la isomerización térmica del cromóforo. Esta movilidad efectiva superior es plenamente consistente con los menores tiempos de relajación determinados previamente, lo que se manifiesta experimentalmente en una mayor eficiencia de reparación en comparación con el vitrímero sin cromóforo.

5.5.2.2 AUTORREPARACIÓN INDUCIDA POR LUZ

Para evaluar la autorreparación inducida por estímulo lumínico, las muestras de VIT y VIT-AZO con *scratchs* superficiales fueron expuestas a radiación UV mediante una lámpara LED de 365 nm y una irradiancia de 1.7 mW cm^{-2}.

En el caso del vitrímero VIT, no se observó reparación apreciable luego de 3 h de exposición, manteniéndose prácticamente inalterada la profundidad del *scratch* (Fig. 5.15 a). En contraste, la muestra VIT-AZO mostró una reparación de aproximadamente 50 %, reflejada en la disminución de la profundidad del daño tras 3 h de irradiación (Fig. 5.15 b).

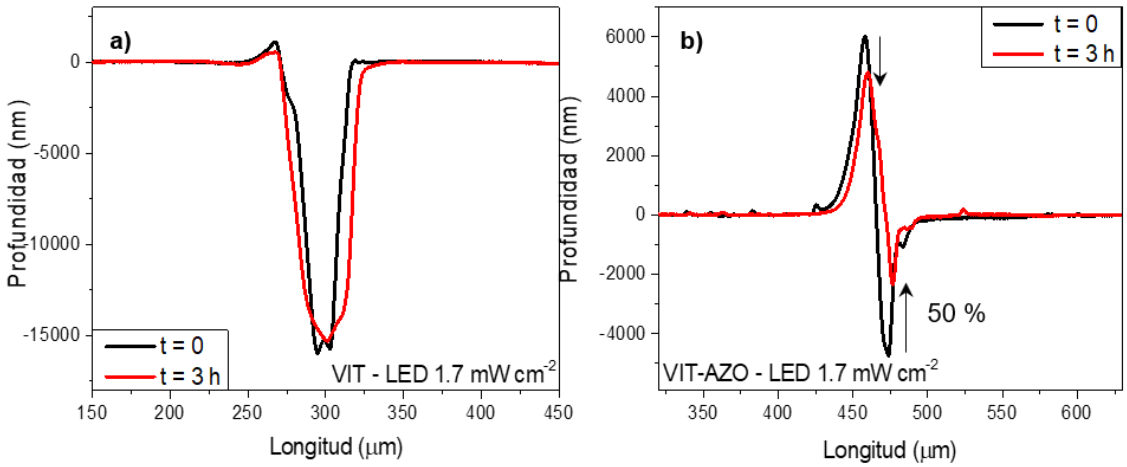


Fig. 5.21 Mediciones de profundidad del *scratch* por perfilometría de contacto de muestras tratadas con luz UV: a) VIT y b) VIT-AZO bajo LED de 365 nm y 1.7 mW cm^{-2}.

Esta respuesta se fundamenta en la dinámica de las unidades de AZO incorporadas en la red. Como ya se ha señalado, la irradiación UV induce la isomerización *trans–cis* del cromóforo, lo que desencadena los cambios conformacionales y movimientos cooperativos de los segmentos de cadena necesarios para la redistribución del material hacia la zona del *scratch*. Aliviando las tensiones internas y favoreciendo el reordenamiento estructural a escala microscópica, este mecanismo de movilidad fotoinducida actúa como el motor principal de la reparación en ausencia de calor. Este tipo de respuesta ha sido reportado previamente en sistemas poliméricos funcionalizados con AZO, donde la isomerización fotoinducida actúa como disparador de movilidad local que permite el flujo de polímero incluso por debajo de la temperatura de transición vítrea (C. Barrett et al. 1995; Rietze et al. 2017; Huiqi Zhang 2021; Nuñez et al. 2021).

Con el fin de descartar un aporte térmico significativo durante la irradiación, se realizaron mediciones de temperatura superficial mediante una cámara termográfica, alternando la distancia entre la lámpara y la muestra. Se seleccionaron condiciones de irradiancia que permitieron mantener la temperatura de la muestra alrededor de 30 °C, es decir, muy por debajo de la Tg del VIT-AZO. De este modo, se confirma que la autorreparación observada bajo radiación UV se debe específicamente a la activación fotoinducida del AZO y no a procesos térmicamente activados de transesterificación.

5.5.2.3 AUTORREPARACIÓN DUAL: INDUCIDA POR CALOR Y LUZ

Con el objetivo de evaluar el efecto combinado de los estímulos térmico y lumínico sobre la autorreparación, se realizaron ensayos de reparación bajo irradiación UV (LED 365 nm y 1.7 mW cm^{-2}) simultáneamente con calentamiento a 100 y 160 °C durante 3 h. Las muestras de VIT y VIT-AZO con *scratchs* superficiales fueron colocadas sobre placas calefactoras, sobre las cuales se dispuso el sistema de iluminación, permitiendo la

aplicación simultánea de ambos estímulos. La profundidad de los *scratchs* se midió por perfilometría antes y después de la exposición.

Cuando las muestras fueron expuestas al doble estímulo a 100 °C, se observó en la Fig. 5.22 a) que el vitrímero VIT no presentó una reducción apreciable en la profundidad del daño, mientras que el VIT-AZO alcanzó un porcentaje de reparación cercano al 80 % (Fig. 5.22 b). Este resultado supera significativamente los valores obtenidos previamente bajo estímulo térmico o lumínico por separado, evidenciando un efecto sinérgico entre ambos estímulos en el material funcionalizado con AZO.

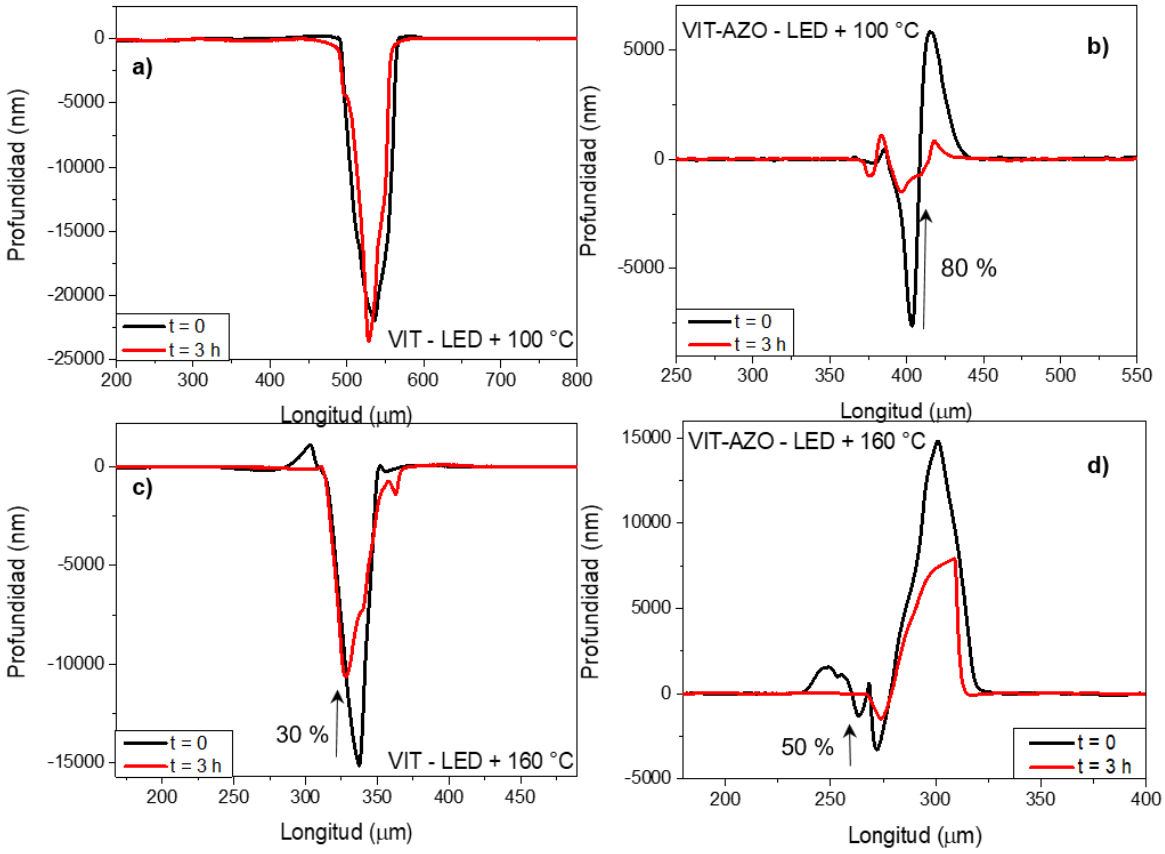


Fig. 5.22 Mediciones de profundidad del *scratch* por perfilometría de contacto de muestras de VIT y VIT-AZO con autorreparación dual: inducidas por LED UV-vis y 100 °C (a y b) y 160 °C (c y d).

Al incrementar la temperatura a 160 °C, ambas muestras evidenciaron capacidad de reparación (Fig. 5.22 c y d). En particular, el VIT presentó un grado de autorreparación

del orden del 30 %, atribuible a la activación de las reacciones dinámicas de transesterificación características del comportamiento vitrimérico. El VIT-AZO también presentó reparación, aunque con un porcentaje menor que el alcanzado a 100 °C bajo doble estímulo (50 % frente al 80 %). Este comportamiento indica que, en las condiciones del ensayo empleadas, a temperaturas elevadas la contribución dominante a la autorreparación proviene del carácter vitrimérico de la red, asociado a la activación térmica de los intercambios covalentes dinámicos, mientras que la contribución específica del AZO, vinculada a su isomerización, pierde relevancia relativa frente a estos mecanismos térmicamente activados.

En cuanto a los estímulos simultáneos de luz y calor, la comparación con los ensayos de autorreparación térmica analizados previamente debe realizarse con cautela. En particular, si bien es posible contrastar la tendencia del efecto térmico, los resultados no son cuantitativamente comparables debido a que la metodología de transferencia de calor no es equivalente. Mientras que los ensayos en estufa garantizan un calentamiento homogéneo por convección en todo el volumen, los experimentos de doble estímulo emplean una placa calefactora, cuya transferencia por conducción genera gradientes térmicos entre la base y la superficie de la muestra. Aun con estas limitaciones, los resultados identifican tendencias claras. En el sistema VIT-AZO, la aplicación simultánea de luz UV y calor (100 °C) alcanzó una eficiencia de reparación del 80%, superando significativamente a los estímulos individuales (56% térmico y 50% lumínico). Este efecto sinérgico sugiere que el material aprovecha un doble mecanismo de movilidad: la activación de las DTEs facilitada por una red de menor densidad de entrecruzamiento, y la isomerización del AZO inducida tanto por radiación como por calor. Así, el cromóforo potencia la redistribución del material hacia la región dañada por dos vías conjuntas.

La respuesta diferenciada también debe interpretarse a la luz de la naturaleza mecánica de cada sistema. En el VIT-AZO, el material exhibe una respuesta predominantemente

plástica frente al *scratch*, generando una morfología de tipo “montaña-valle” donde el material desplazado se acumula en las regiones adyacentes al mismo. Esta topografía específica permite que el calentamiento por convección sea altamente efectivo, ya que el flujo de masa desde las crestas hacia el valle se ve favorecido por la proximidad del material excedente.

En contraste, el VIT exhibe una respuesta mecánica más frágil, donde el daño se manifiesta como una fractura abierta sin acumulación significativa de material adyacente. Para este tipo de respuesta, se observó que el calentamiento por conducción resulta más efectivo que el convectivo. Esto sugiere que, ante la amplia separación de los bordes en una fractura frágil, la fuente de calor inferior activa con mayor eficacia los intercambios covalentes en la raíz del daño, donde la proximidad entre cadenas facilita el flujo de masa necesario para la reorganización estructural.

En definitiva, la eficiencia en el VIT depende críticamente de la direccionalidad de la transferencia térmica hacia la base de la zona dañada, mientras que en el VIT-AZO, la ductilidad del material y su capacidad de redistribución superficial permiten el cierre del *scratch* bajo una gama más amplia de condiciones de activación.

El conjunto de los resultados obtenidos evidencian una reconfiguración espacial a nivel molecular donde la sinergia entre los intercambios covalentes dinámicos y la isomerización del AZO optimiza el flujo de masa. Mientras que en el VIT la reparación está limitada por la rigidez de su red y la naturaleza frágil de su fractura, en el VIT-AZO el cromóforo actúa como un facilitador de la movilidad segmentaria. Esta mayor eficiencia macroscópica guarda una correlación directa con los menores tiempos de relajación y la menor densidad de entrecruzamiento determinados previamente, consolidando al sistema funcionalizado como un material con una capacidad de respuesta superior y una ventana de activación más versátil frente a daños superficiales.

PARTE B: IMPLEMENTACIÓN Y DESEMPEÑO DE VITRÍMEROS CON AZO EN RECUBRIMIENTOS

Una vez demostrada la naturaleza vitrimérica y la capacidad de autorreparación del sistema VIT-AZO en masa (Parte A), resulta de gran interés tecnológico evaluar su desempeño en forma de recubrimiento. La implementación en este formato exige analizar propiedades críticas como la mojabilidad superficial y la integridad física frente a agentes externos, donde la isomerización y el intercambio de enlaces dinámicos (DTE) ocurren bajo una geometría restringida que puede influir en la cinética de respuesta del material.

5.6 INTRODUCCIÓN A LOS RECUBRIMIENTOS VITRIMÉRICOS

Una vez analizadas las propiedades fisicoquímicas y la dinámica de red de los sistemas VIT y VIT-AZO en masa, resulta fundamental evaluar su desempeño en una de sus aplicaciones tecnológicas más prometedoras: los recubrimientos poliméricos.

Tal como se ha discutido en secciones anteriores de esta tesis, la durabilidad de los recubrimientos poliméricos está condicionada por su susceptibilidad al daño superficial (Kausar 2018; Chinnasamy et al. 2020). Los defectos superficiales y *scratchs* no solo deterioran la estética, sino que facilitan la penetración de humedad, oxígeno y radiación UV, comprometiendo la eficacia protectora del sistema (Boga et al. 2021; Prajapati et al. 2021). En este contexto, la degradación en condiciones de servicio suele estar asociada a la acción sinérgica de estos factores, induciendo la ruptura de enlaces y modificaciones en la movilidad segmentaria (Zarras et al. 2016; Kausar 2018; Vikhareva y Antipin 2024).

Frente a estas limitaciones, los vitrímeros constituyen una alternativa disruptiva para el diseño de recubrimientos inteligentes (Krishnakumar et al. 2020; Pandya y Khabaz 2024; R. Zhao et al. 2022). Al ser redes poliméricas basadas en enlaces covalentes dinámicos, permiten la reorganización topológica de la red mediante reacciones de intercambio asociativas, manteniendo una densidad de entrecruzamiento constante. Esta característica habilita la autorreparación de daños superficiales y la extensión de la vida útil del sistema protector (K. Chen et al. 2023; Hubbard et al. 2022; Yiran Li et al. 2024). Como señalan Ciarella et al., este proceso de reparación depende de la movilidad molecular local en la interfaz, lo que permite el cierre de defectos mediante intercambios locales sin necesidad de una reorganización masiva de la red (Ciarella y Ellenbroek 2019).

No obstante, la implementación de vitrímeros en recubrimientos expuestos a la intemperie plantea desafíos críticos de estabilidad química. La incorporación de enlaces éster, necesarios para la dinámica vitrimérica, introduce sitios susceptibles a la hidrólisis bajo condiciones higrotérmicas, lo que puede derivar en una degradación irreversible de la red y la pérdida de sus propiedades térmicas y mecánicas (Y. Ma et al. 2023; Z. Wu et al. 2025; Rahman y Islam 2021; Yongming Yang et al. 2015). Comprender el impacto de este mecanismo en recubrimientos resulta fundamental para evaluar la viabilidad de estos materiales en aplicaciones reales de protección superficial.

Para potenciar la funcionalidad de estos sistemas, se ha explorado la incorporación de cromóforos fotoactivos. Tal como se ha analizado a lo largo de esta tesis, el azobenceno se destaca por su capacidad de isomerización reversible *trans-cis*, la cual induce un aumento de la movilidad local de las cadenas poliméricas. Este comportamiento es el motor detrás de propiedades avanzadas como la autorreparación inducida por luz y el control dinámico de la mojabilidad. (Tang et al. 2022; K. Chen et al. 2023; Rosario et al. 2002). Como demuestra el trabajo de Liu et al., la integración con sistemas de enlaces dinámicos permite generar superficies funcionales con modificaciones topográficas y

ópticas controladas bajo radiación UV (D. Liu et al. 2012). Sin embargo, aunque la combinación específica de redes vitriméricas con unidades azobencénicas en forma de recubrimientos ha sido escasamente explorada en la literatura, estos resultados respaldan el potencial del cromóforo para generar superficies dinámicas y respuestas fotoinducidas en recubrimientos vitriméricos.

La combinación de la dinámica vitrimérica con las unidades azobencénicas permite concebir recubrimientos con capacidad de autorreparación dual. Mientras que el calor favorece el intercambio de las DTEs, la irradiación UV induce movilidad localizada asociada a la isomerización del AZO, optimizando el cierre de *scratchs* superficiales. Esta sinergia es especialmente atractiva para aplicaciones en exteriores, donde el material se encuentra expuesto simultáneamente a radiación solar y humedad.

En esta parte del capítulo, se desarrollan recubrimientos vitriméricos epoxi-ácido modificados con 4-(fenilazo)fenol, obtenidos por *spin-coating* a partir de las formulaciones desarrolladas en masa en la Parte A. Se aborda su caracterización óptica y la respuesta frente a estímulos térmicos y lumínicos, finalizando con un análisis del comportamiento de estos recubrimientos frente al envejecimiento acelerado, considerando los cambios químicos y superficiales asociados a los procesos de degradación.

5.7 PREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS RVIT Y RVIT-AZO

La síntesis de los recubrimientos vitriméricos sin modificar (RVIT) y modificados con AZO (RVIT-AZO) se llevó a cabo empleando las mismas rutas de polimerización descriptas en la Parte A (Secciones 5.3.2 y 5.3.3). Con el objetivo de ajustar la viscosidad de la mezcla reactiva y asegurar una correcta mojabilidad del sustrato, se incorporó THF como solvente de dilución.

Los recubrimientos se generaron mediante la técnica de *spin-coating* sobre portaobjetos de vidrio y sustratos de aluminio de 1 mm de espesor. El proceso de curado se efectuó bajo las condiciones previamente establecidas para los materiales en masa, consistiendo en un tratamiento térmico de 2 h a 140 °C seguido de 2 h a 180 °C. El espesor de los recubrimientos obtenidos fue determinado mediante perfilometría de contacto, resultando un valor promedio de 3.6 µm.

5.8 CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

El comportamiento óptico se evaluó en recubrimientos RVIT-AZO depositados sobre sustrato de vidrio mediante espectrofotometría UV-vis en modo de transmisión. Para ello, se analizó la respuesta del material bajo irradiación con un LED UV de 365 nm y una irradiancia de 1.7 mW cm^{-2}.

Los espectros de absorbancia evidenciaron una rápida conversión hacia el isómero *cis*, manifestada por la disminución de la banda intensa $\pi \rightarrow \pi^*$ alrededor de los 340 nm y el aumento simultáneo de la banda $n \rightarrow \pi^*$ en la región de 460 nm (Fig. 5.23 a). Si bien el recubrimiento fue irradiado durante 10 min, se constató que la máxima conversión se alcanzó en aproximadamente 1 min de exposición. Esta rápida respuesta confirma que la isomerización de las unidades de AZO se produce de manera eficiente dentro de la arquitectura de la red epoxi-ácido, incluso en configuración de recubrimiento. Esto demuestra que la naturaleza vitrimérica del sistema y el espesor micrométrico del recubrimiento no imponen restricciones estéricas que inhiban la movilidad molecular del cromóforo.

Posteriormente, se evaluó la reversibilidad del proceso mediante iluminación con luz blanca. La recuperación de la configuración *trans* inicial se completó tras 30 min (Fig. 5.23 b), confirmando la naturaleza reversible de la isomerización dentro de la red vitrimérica.

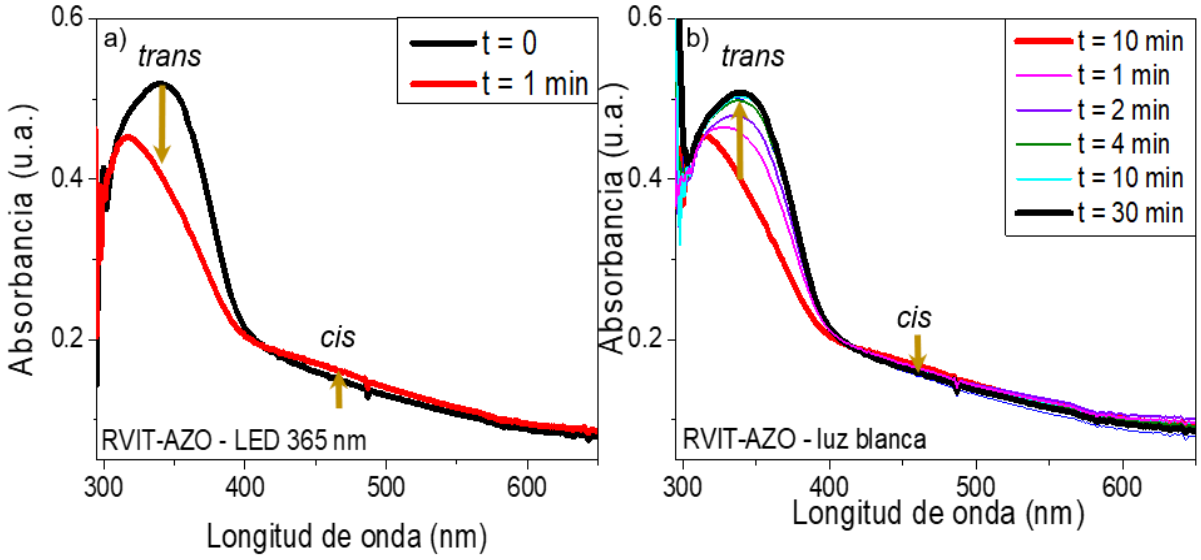


Fig. 5.23 Espectros UV-vis del recubrimiento RVIT-AZO expuesto a: a) irradiación con LED de 365 nm (1.7 mW cm^{-2}) y b) iluminación con luz blanca.

Estos resultados son consistentes con la respuesta fotoinducida observada en los fenómenos de movilidad fotoinducida y autorreparación de los materiales vitriméricos en masa desarrollados en la Parte A. Esta evidencia experimental valida que los fenómenos detectados indirectamente a escala macroscópica tienen su origen en la cinética de isomerización aquí caracterizada, confirmando que la red permite el reordenamiento molecular necesario para la recuperación del material bajo estímulo lumínico.

5.9 PROPIEDADES SUPERFICIALES

5.9.1 HIDROFOBICIDAD REVERSIBLE

Para evaluar el efecto de la radiación UV sobre la reversibilidad de la mojabilidad de los recubrimientos, se analizó la fotorespuesta mediante la variación del ACA en función del tiempo de exposición a una lámpara LED de 365 nm, con una irradiancia de 1.7 mW cm^{-2}. Las mediciones de ACA se realizaron sobre la muestra irradiada utilizando un

dispensador automático, incrementando progresivamente el volumen de la gota durante la medición del ángulo. Los resultados se presentan en la Fig. 5.24.

En estado de reposo, el recubrimiento presentó un valor promedio de ACA de 63° (puntos negros), indicando un carácter hidrofílico inicial. Tras la exposición a la radiación UV, se observó un incremento progresivo del ángulo hasta alcanzar los 94° (puntos rojos), lo que representa un aumento del 49% y una transición hacia un comportamiento hidrofóbico. Este fenómeno, aunque opuesto a la tendencia de polaridad intrínseca del cromóforo, ha sido reportado en sistemas poliméricos complejos donde la isomerización *trans-cis* induce una reorganización de la estructura superficial, exponiendo segmentos de cadena menos afines al agua o alterando la rugosidad a escala nanométrica (Ichimura et al. 2000; Rosario et al. 2002; Lim et al. 2006; Sáiz et al. 2015).

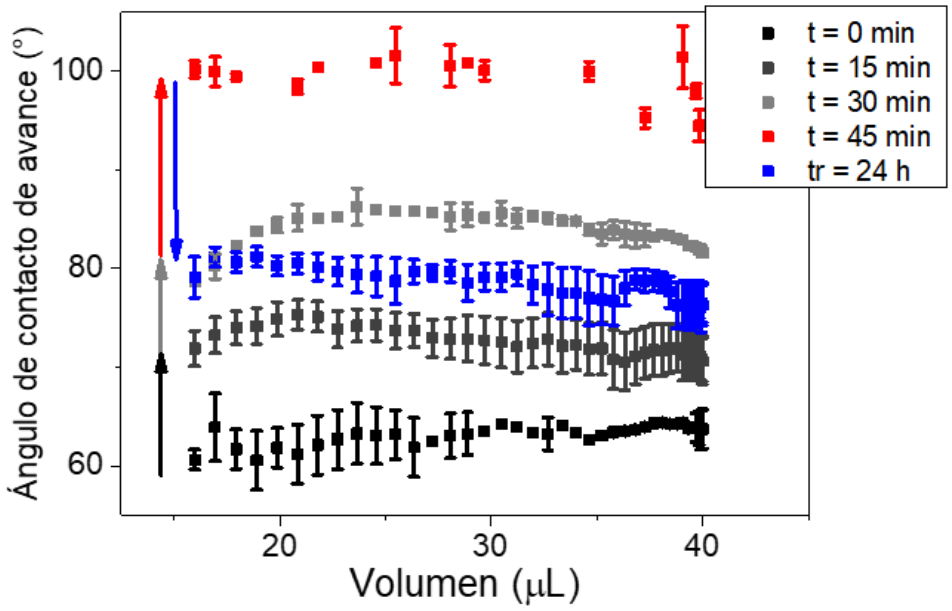


Fig. 5.24 Evolución del ACA del recubrimiento RVIT-AZO bajo irradiación con LED de 365 nm y 1.7 mW cm^{-2} de irradiancia por 45 min y recuperación con luz ambiental por 24 h.

En cuanto a la reversibilidad, tras 24 h bajo luz ambiental se obtuvo una recuperación parcial del ACA a 78° (puntos azules), correspondiente a una disminución del 52 % respecto del valor máximo alcanzado tras la irradiación. El proceso de recuperación fue

repetido durante una semana sin observarse una recuperación adicional bajo las condiciones empleadas.

La dificultad para recuperar el valor inicial de 63°, incluso tras una semana de monitoreo, sugiere que el sistema alcanza un nuevo estado superficial estabilizado. La sensibilidad de los enlaces éster de la red vitrimérica frente a la humedad, proveniente del líquido de prueba empleado en las mediciones, podría inducir una plastificación superficial. Este fenómeno ocurre cuando las moléculas de agua penetran en las capas más externas del recubrimiento, insertándose entre las cadenas poliméricas y debilitando las interacciones intermoleculares. Esta plastificación incrementa localmente el volumen libre y reduce la Tg de la interfase, otorgando una movilidad segmentaria superior a la del seno del material (Rahman y Islam 2021; Yongming Yang et al. 2015; Y. Ma et al. 2023). Dicho aumento en la libertad de movimiento permite que las cadenas se reorganicen hacia una configuración de mayor estabilidad termodinámica en presencia de agua. Una vez establecida esta nueva organización superficial y eliminada la humedad, la red recupera su rigidez original, imponiendo una restricción a la movilidad segmentaria que dificulta que las unidades de AZO regresen a su distribución conformacional inicial (Ikeda 2007; Seki 2009; Feng et al. 2019; Z. Wu et al. 2025). Debido a que esta reconfiguración está mediada por la presencia de humedad y restricciones del entrecruzamiento, el proceso presenta una cinética de reversión sumamente lenta que impide el retorno al estado inicial en los tiempos de observación del ensayo.

Si bien el material alcanza un estado superficial estabilizado, manifestado en valores de ángulo de contacto 24% superiores al valor inicial, no se realizaron ensayos de secado bajo vacío o ciclos térmicos de desorción para verificar la reversibilidad total de este proceso. Por lo tanto, se sugiere como trabajo futuro complementar estas mediciones con estudios de desorción controlada y espectroscopia FTIR, con el fin de discernir si el

estado final es una configuración termodinámica permanente o si existe una histéresis cinética que podría revertirse mediante la eliminación total del plastificante absorbido.

5.9.2 AUTORREPARACIÓN DE RECUBRIMIENTOS RVIT-AZO

Con el fin de analizar si el formato de recubrimiento sobre el sustrato rígido altera la capacidad de respuesta del material, se evaluó la autorreparación de los recubrimientos RVIT y RVIT-AZO. Para ello, se generaron *scratchs* superficiales siguiendo el procedimiento descripto en la Parte A (Sección 5.5.2).

La eficiencia de la reparación se cuantificó mediante perfilometría de contacto y se complementó con observación por microscopía óptica (MOT). Con el objetivo de establecer una comparación directa con los materiales en masa, se emplearon los mismos protocolos de activación: autorreparación térmica (100 °C durante 3 h); autorreparación inducida por luz (LED, 365 nm, 1.7 y 2.8 mW cm^{-2}, temperatura ambiente durante 3 h); y autorreparación dual: acción conjunta de estímulo lumínico (365 nm, 1.7 mW cm^{-2}) y calor (100 °C) durante 3 h.

5.9.2.1 AUTORREPARACIÓN TÉRMICA

La capacidad de respuesta térmica de los recubrimientos se analizó mediante un enfoque complementario: una evaluación cualitativa de la cinética rápida por MOT y una cuantificación del grado de recuperación final mediante perfilometría de contacto.

Para observar la evolución temporal del proceso, se generaron incisiones manuales aplicando presión con una espátula sobre recubrimientos de RVIT-AZO. Debido a la naturaleza micrométrica del espesor de la película, se optó por generar marcas de menor profundidad para facilitar el seguimiento visual por MOT. La espátula permitió

generar marcas anchas y de menor profundidad, adecuadas para el seguimiento visual, aunque no cuantificables con precisión por perfilometría.

A partir de las imágenes obtenidas (Fig. 5.25), se observó la desaparición completa de una incisión de aproximadamente 0.6 mm de longitud y 93 µm de ancho luego de 10 min de tratamiento a 100 °C, lo que indica la activación de procesos de reparación superficial inducidos térmicamente en el recubrimiento. Este resultado funciona como una prueba de concepto de la elevada dinámica de la red vitrimérica modificada, evidenciando que los procesos de reorganización se activan de manera casi inmediata ante el estímulo térmico.

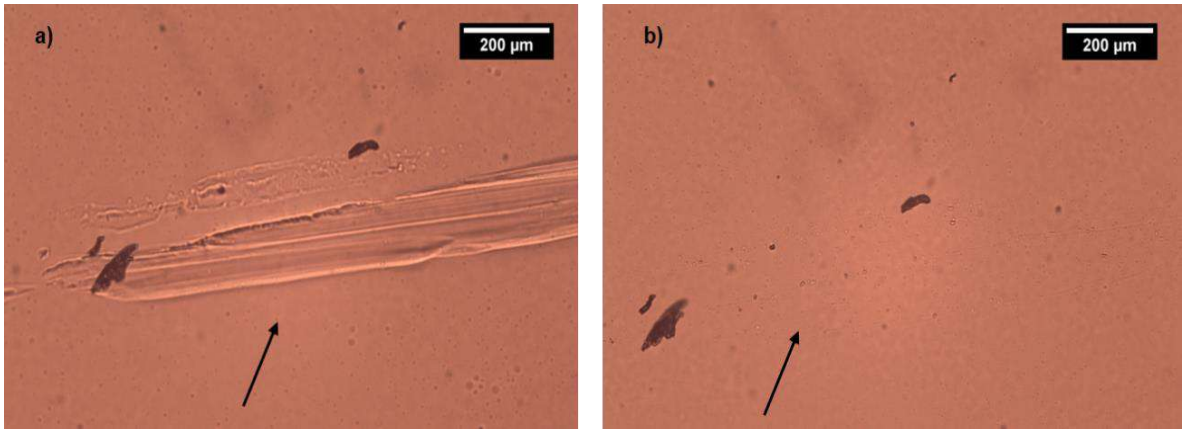


Fig. 5.25 Imágenes de microscopía óptica de transmisión (MOT) del recubrimiento RVIT-AZO: a) incisión superficial inicial (t = 0) y b) tras 10 min de exposición a 100 °C.

Para comparar la eficiencia entre los sistemas RVIT y RVIT-AZO, se realizaron *scratchs* con aguja sobre sustratos de aluminio, analizando la evolución tras 3 h a 100 °C (Fig. 5.26). En el recubrimiento RVIT, la profundidad del daño se redujo en promedio un 55%, lo cual es consistente con la activación de los intercambios dinámicos de la red vitrimérica, que permiten la reorganización molecular y el flujo localizado del material para reparar la zona afectada.

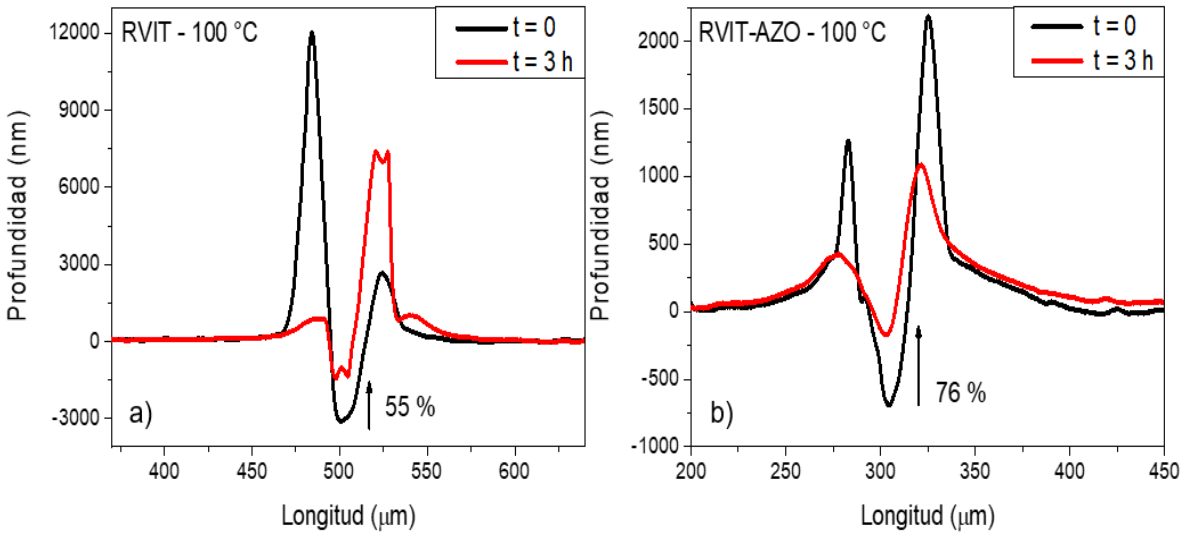


Fig. 5.26 Perfilometría de recubrimientos: a) RVIT y b) RVIT-AZO, sometidos a autorreparación térmica a 100 °C por 3 h en estufa.

Por su parte, el recubrimiento RVIT-AZO exhibió una eficiencia significativamente mayor, alcanzando un 76% de reparación. Este incremento es consistente con lo observado en los materiales en masa (VIT-AZO). La incorporación de las unidades de AZO reduce la densidad de entrecruzamiento e incrementa el volumen libre de la red, facilitando que la relajación de tensiones inducida térmicamente sea más eficiente que en el sistema RVIT y genere un mayor flujo de material hacia el *scratch*.

De este modo, la movilidad de los enlaces dinámicos caracterizada previamente a escala macroscópica se manifiesta de manera efectiva también en la geometría de recubrimiento. Esto demuestra que la capacidad de respuesta del material no se ve comprometida por el reducido volumen de la película ni por las restricciones mecánicas impuestas por el sustrato rígido.

5.9.2.2 AUTORREPARACIÓN INDUCIDA POR LUZ

La autorreparación inducida por luz fue evaluada en recubrimientos RVIT-AZO depositados sobre vidrio y aluminio. En una primera instancia, se analizó de manera cualitativa un recubrimiento sobre vidrio mediante microscopía MOT. Se generó una incisión superficial aplicando presión con una espátula y posteriormente la muestra fue irradiada con un LED UV (365 nm, 2.8 mW cm^{-2}).

A partir de las imágenes obtenidas, se observó la desaparición de una incisión de aproximadamente 1 mm de longitud y 217 µm de ancho luego de 5 min de irradiación, lo que indica la activación de procesos de reparación superficial inducidos por luz en el recubrimiento (Fig. 5.27).

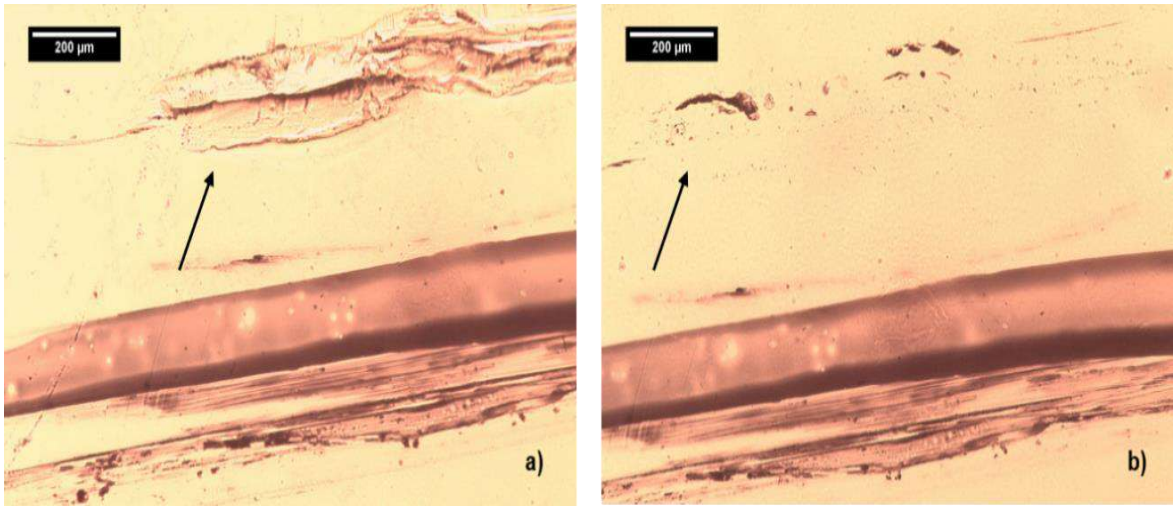


Fig. 5.27 Imágenes de MOT del recubrimiento RVIT-AZO: a) incisión superficial inicial (t = 0) y b) tras 5 min de radiación UV (LED de 365 nm, 2.8 mW cm^{-2}). La línea inferior corresponde a una marca realizada con fibrón, utilizada como referencia para la localización de la zona analizada.

Con el fin de evaluar de manera cuantitativa la eficiencia del proceso, se realizaron incisiones más profundas utilizando una aguja sobre el recubrimiento RVIT-AZO depositados sobre aluminio y se analizó mediante perfilometría de contacto.

El recubrimiento RVIT no fue evaluado bajo radiación UV, ya que al no contener unidades fotoactivas no se esperó respuesta de autorreparación frente a este estímulo,

como ha sido verificado experimentalmente en la Parte A para los vitrímeros en masa. Por este motivo, los resultados presentados en la Fig. 5.28 corresponden únicamente al sistema RVIT-AZO.

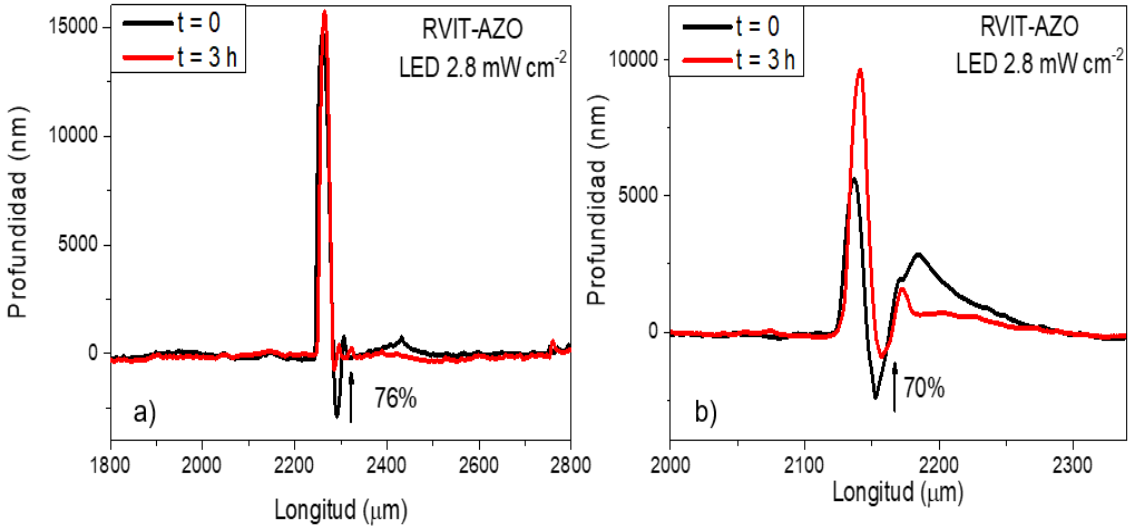


Fig. 5.28 Perfilometría de recubrimientos RVIT-AZO sometidos a autorreparación inducida por irradiación UV-visible en dos zonas (LED de 365 nm, 2.8 mW cm^{-2}) durante 3 h.

El recubrimiento RVIT-AZO mostró una reparación significativa del daño superficial bajo irradiación, alcanzando una eficiencia promedio del 73%. Este comportamiento se atribuye a la isomerización del AZO bajo radiación UV, la cual induce reordenamientos moleculares locales mediante un aumento de la movilidad segmentaria en la región irradiada. Este proceso, iniciado por el cambio de geometría de los *grupos azo*, se transmite a las cadenas poliméricas enlazadas generando un movimiento cooperativo. Este fenómeno impulsa el flujo de masa hacia el *scratch*, favoreciendo el sellado del daño mediante una fotofluidización localizada del sistema entrecruzado.

La elevada velocidad de respuesta observada en los ensayos cualitativos (desaparición del defecto en solo 5 min) guarda una estrecha correlación con la cinética de isomerización analizada mediante espectroscopia UV-vis, donde el sistema alcanzó su máxima conversión en aproximadamente 1 min. Esta coherencia entre escalas sugiere

que, en el formato de recubrimiento, la foto-respuesta molecular se traduce de manera eficiente en un desplazamiento de cadenas poliméricas. Asimismo, el reducido espesor del recubrimiento (3.6 µm) podría favorecer una penetración de la radiación más homogénea en todo el perfil de la incisión, minimizando la pérdida de intensidad lumínica a través del recubrimiento. A diferencia de lo que ocurre en materiales de mayor volumen, donde las capas internas reciben una menor dosis de radiación debido al apantallamiento ejercido por los *grupos azo* superficiales, el espesor micrométrico del recubrimiento permitiría una activación fotoquímica más uniforme en toda la sección del daño. Esta homogeneidad en la foto-respuesta facilitaría un flujo de material desde los bordes y el fondo de la incisión, optimizando el cierre del *scratch*.

De este modo, la sinergia entre la dinámica propia del vitrímero y la fotoactividad del AZO permite obtener superficies con una capacidad de autorreparación lumínica altamente eficiente.

5.9.2.3 AUTORREPARACIÓN DUAL: INDUCIDA POR CALOR Y LUZ

Para analizar el efecto combinado de los estímulos térmico y lumínico sobre la autorreparación, se realizaron ensayos de reparación bajo radiación UV (LED 365 nm y 1.7 mW cm^{-2}) con calentamiento simultáneo a 100 °C durante 3 h. Los recubrimientos RVIT y RVIT-AZO, depositados sobre aluminio y con *scratchs* realizados mediante aguja, fueron colocados sobre placas calefactoras con las lámparas LED acopladas, asegurando la acción simultánea de ambos estímulos. La evolución de la profundidad de las incisiones se evaluó mediante perfilometría de contacto antes y después del tratamiento (Fig. 5.29).

En el recubrimiento RVIT, el tratamiento dual no produjo una mejora apreciable respecto del estímulo térmico aislado, observándose perfiles prácticamente coincidentes antes y

después del ensayo. En contraste, el recubrimiento RVIT-AZO alcanzó una eficiencia de reparación del 90%, el valor más alto registrado bajo las condiciones evaluadas.

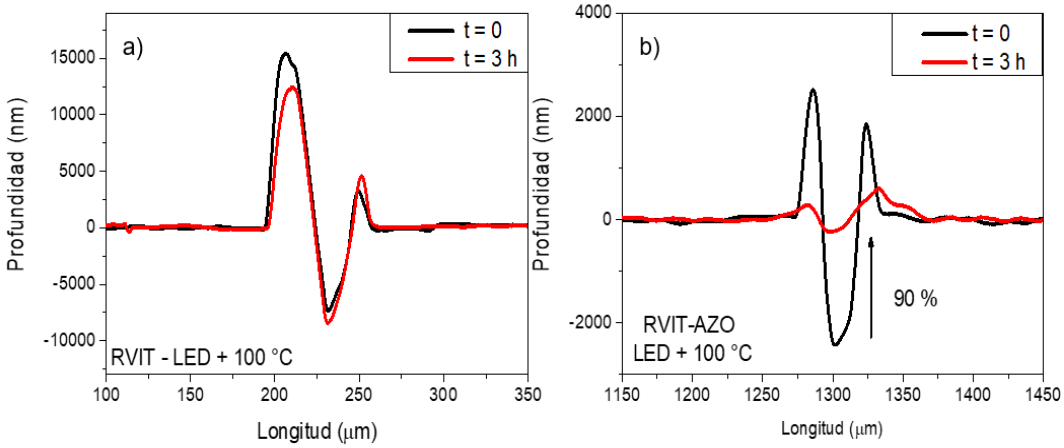


Fig. 5.29 Perfilometría de recubrimientos a) RVIT y b) RVIT-AZO sometidos a radiación UV (LED de 365 nm, 1.7 mW cm^{-2}) y 100 °C durante 3 h.

Este comportamiento evidencia un marcado efecto sinérgico entre ambos estímulos. A 100 °C (temperatura superior a la Tg del material), la red vitrimérica se encuentra en un estado más flexible, con una dinámica de intercambio de enlaces activa que reduce la viscosidad local del sistema. En este estado de menor restricción mecánica, el trabajo mecánico generado por la isomerización *trans-cis* del AZO se traduce en un flujo de material mucho más efectivo hacia la incisión. De esta manera, el estímulo térmico optimiza la receptibilidad de la red disminuyendo su resistencia al flujo, mientras que el estímulo lumínico aporta la fuerza motriz adicional para maximizar el reordenamiento topológico de la red. Esta acción conjunta permite superar las limitaciones individuales de cada estímulo, logrando un cierre casi total de los *scratchs* en la geometría de recubrimiento.

5.9.2.4 COMPARACIÓN ENTRE RECUBRIMIENTOS Y MATERIALES EN MASA

En la Tabla 5.4 se resumen los resultados de autorreparación obtenidos para los vitrímeros en masa (VIT y VIT-AZO) y para sus respectivos recubrimientos (RVIT y RVIT-AZO), bajo estímulos térmicos, lumínicos y duales. Si bien las geometrías no son estrictamente comparables debido a la diferencia en el volumen de material involucrado y la severidad del daño, el análisis conjunto permite identificar tendencias claras en los mecanismos de reparación.

Tabla 5.4 Comparación de los resultados de autorreparación obtenidos en vitrímeros VIT y VIT-AZO en masa y en recubrimientos RVIT y RVIT-AZO, bajo estímulos térmicos y/o lumínicos.

Estímulo utilizado	VIT	RVIT	VIT-AZO	RVIT-AZO
100 °C	15 %	55 %	56 %	76 %
LED	0 %	0 %	50 %	73 %
LED + 100 °C	0 %	0%	80 %	90 %

Bajo estímulo térmico, el recubrimiento RVIT-AZO alcanzó una reparación del 76 %, superando al material en masa (56 %). Esta tendencia se acentúa bajo radiación UV, donde el recubrimiento logró un 73 % frente al 50 % en masa, y alcanzó su máximo en el tratamiento dual con un 90 %, superando tanto los resultados individuales como el valor registrado para VIT-AZO en masa (80 %).

Las diferencias observadas respecto del material en masa sugieren que la geometría de recubrimiento, caracterizada por un menor espesor y una menor cantidad de material involucrado en el proceso de reparación, favorece una activación más eficiente de los mecanismos de reorganización de la red, debido principalmente a que su espesor micrométrico garantiza una respuesta más uniforme frente a los estímulos externos. En el caso del estímulo lumínico, el flujo fotónico puede alcanzar la totalidad del espesor, evitando el apantallamiento de las capas profundas. En el caso térmico, la menor inercia del recubrimiento facilita que todo el material alcance rápidamente la temperatura

suministrada. Esto garantiza que la fuerza motriz generada tanto por la isomerización del AZO como por las DTE se active de manera homogénea incluso en el fondo del *scratch*, optimizando la cinética de intercambio de enlaces y el flujo de material en todo el perfil de la incisión.

Por otro lado, a diferencia de la naturaleza frágil observada en el vitrímero VIT en masa, ambos sistemas en forma de recubrimiento presentan una morfología de bordes elevados (“montaña-valle”) característica de una respuesta dúctil. Esta transición de comportamiento frágil a dúctil estaría favorecida por la restricción mecánica que impone el sustrato rígido, la cual impide el desprendimiento de material ante la incisión y promueve su desplazamiento lateral. Al no producirse pérdida de masa, el polímero permanece en la zona próxima al *scratch* para movilizarse durante el proceso de intercambio dinámico. Este fenómeno es determinante para explicar la mejora en la reparación térmica del sistema RVIT, que asciende al 55 % frente al 15 % del material en masa. En este punto, resulta de gran interés como trabajo futuro complementar este análisis morfológico mediante nanoindentación. Dado el reducido espesor de los recubrimientos, esta técnica permitiría cuantificar con precisión la dureza y el módulo elástico local, permitiendo cuantificar cómo la incorporación de AZO y la restricción impuesta por el sustrato alteran la resistencia mecánica frente a la deformación plástica.

La comparación demuestra que los mecanismos de autorreparación asociados tanto a la dinámica vitrimérica como a la isomerización del AZO no solo se mantienen, sino que se potencian en la geometría de recubrimiento. La combinación de estímulos térmicos y lumínicos permite maximizar esta eficiencia, evidenciando un efecto sinérgico que resulta especialmente relevante para aplicaciones de protección de superficies donde la integridad del recubrimiento debe restaurarse de manera rápida y efectiva.

5.9.3 EVALUACIÓN DE LA ESTABILIDAD FRENTE AL ENVEJECIMIENTO ACELERADO

Con el objetivo de realizar una primera evaluación de la estabilidad de los recubrimientos vitriméricos frente a la radiación UV, se expuso un recubrimiento RVIT-AZO a una cámara UV ad-hoc (C1), equipada con tres lámparas fluorescentes de 15 W (rango espectral 320-400 nm). Las muestras se mantuvieron bajo condiciones ambientales a una distancia de 10 cm de las fuentes de radiación.

El seguimiento del proceso de degradación se realizó semanalmente mediante espectroscopia FTIR durante un período de cuatro meses. En la Fig. 5.30 a) se presentan los espectros obtenidos, mientras que en la Fig. 5.30 b) se muestra la evolución de los índices de carbonilo e hidroxilo, normalizados respecto a sus valores iniciales. Se observa una tendencia creciente en la intensidad de las bandas asociadas a estos grupos funcionales a lo largo del tiempo de envejecimiento. Este comportamiento es consistente con un mecanismo de fotooxidación, el cual conlleva el acortamiento de cadenas poliméricas y la generación de nuevos grupos terminales OH y C=O (Bierwagen 1987).

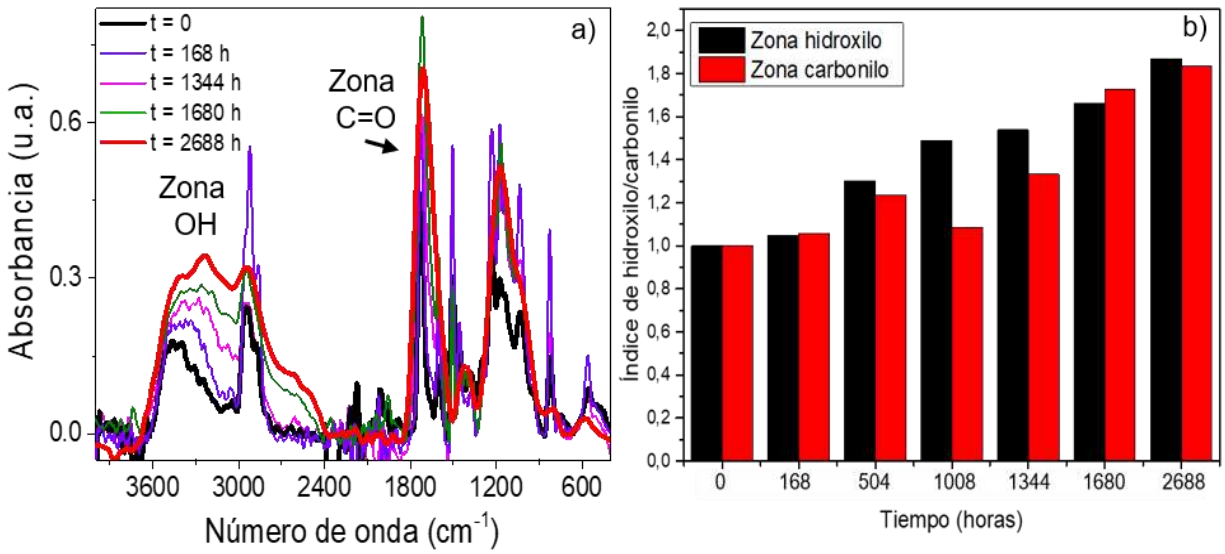


Fig. 5.30 a) Espectros FTIR de recubrimientos RVIT-AZO sometidos a degradación UV en cámara ad-hoc (C1) y b) evolución de los índices de hidroxilo y carbonilo calculados a partir de los espectros.

Estos resultados preliminares sirvieron como base para profundizar el análisis y evaluar, de manera comparativa, la durabilidad de los diferentes recubrimientos frente a condiciones de envejecimiento más severas y controladas.

En una segunda etapa, se analizó la estabilidad mediante ensayos de intemperismo acelerado en una cámara comercial (C2), que permite la aplicación de ciclos normados de irradiación y condensación (Norma ASTM D4587-01). Se replicaron las condiciones de radiación, humedad y temperatura utilizadas para los recubrimientos EPU y EPUF analizados en el capítulo 4, consistentes en ciclos alternados de 8 h de irradiación UV (λ = 340 nm) a 80 °C y 4 h de condensación de humedad al 100 % a 70 °C. Los ensayos se extendieron hasta tiempos acumulados de 168 y 1000 h. El impacto del envejecimiento se evaluó de forma integral mediante análisis químico por FTIR, caracterización térmica (por DSC y TGA) y el estudio de las propiedades superficiales a través de mediciones de ángulo de contacto (AC) y rugosidad aritmética promedio (RA). Los resultados principales se resumen en la Tabla 5.5. Cabe destacar que, debido a la naturaleza de los ensayos de caracterización térmica, las mediciones se realizaron empleando muestras de material en masa sometidas a los mismos ciclos de envejecimiento que los recubrimientos. Esta decisión metodológica se fundamentó en que la cantidad de material obtenida mediante el raspado de los recubrimientos no resultaba suficiente para alcanzar la masa mínima requerida por los equipos, garantizando así la representatividad y repetibilidad de los resultados térmicos.

Tabla 5.5 Propiedades térmicas, superficiales y morfológicas de recubrimientos degradados en la cámara de intemperismo acelerado C2.

	RVIT			**RVIT-AZO**		
	Tg	**AC**	**RA**	**Tg**	**AC**	**RA**
t = 0	58 °C	65 °	582.7 nm	53 °C	62 °	428.3 nm
168 h		60 °	342.3 nm		55 °	341.5 nm
1000 h	44 °C			39 °C		
Δ	-24 %	-8 %	-41.3 %	-26 %	-11 %	-20.3 %

* Ensayos realizados según norma ASTM D4587-01 (ciclos de 8 h UV / 4 h humedad, 80 °C UV y 70 °C humedad).

La evolución de la composición química superficial frente al envejecimiento acelerado se evaluó mediante espectroscopia FTIR (rango MIR, modo ATR).

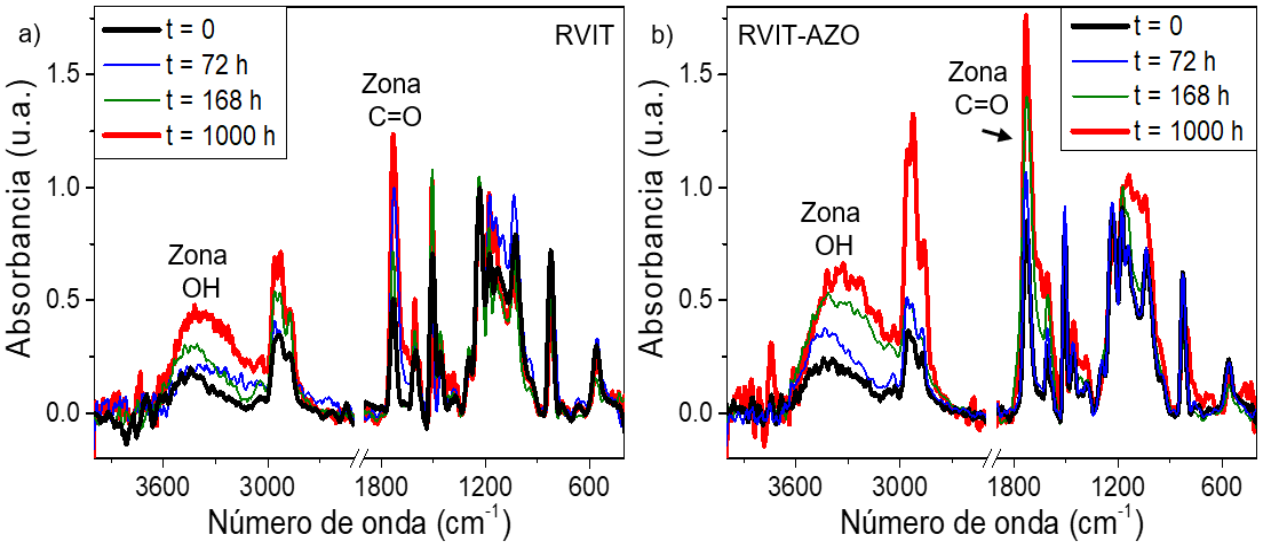


Fig. 5.31 Espectros FTIR de recubrimientos a) RVIT y b) RVIT-AZO sometidos a degradación en la cámara C2.

La susceptibilidad de los vitrímeros epoxi-ácido a la degradación se atribuye fundamentalmente a la hidrólisis de los enlaces éster, los cuales constituyen los puntos de unión dinámicos de la red. Diversos estudios han señalado que, si bien estos enlaces permiten la adaptabilidad topológica mediante reacciones de transesterificación, también representan sitios químicamente vulnerables al ataque nucleofílico del agua, especialmente en condiciones de alta humedad y temperaturas cercanas o superiores a la Tg (Z. Wu et al. 2025; Y. Ma et al. 2023). Bajo este escenario, los procesos de hidrólisis compiten con los mecanismos dinámicos de intercambio, provocando una escisión irreversible de las cadenas y la pérdida progresiva de la integridad estructural de la red (Rahman y Islam 2021; Yongming Yang et al. 2015).

En concordancia con estos antecedentes, los recubrimientos estudiados exhibieron un marcado incremento en los índices de OH y C=O (Fig. 5.31). En la Fig. 5.33 se presentan los índices de hidroxilo y carbonilo en función del tiempo de exposición en la cámara C2. Durante las primeras 24 h del ensayo se produjo un aumento pronunciado de estos

grupos. Este fenómeno se asocia a la hidrólisis inicial que genera grupos alcohol y ácido carboxílico como productos de ruptura. A tiempos mayores, la degradación progresa mediante el acortamiento de cadenas y la eventual volatilización de fragmentos de bajo peso molecular (Z. Wu et al. 2025; Y. Ma et al. 2023). El aumento sostenido de los índices funcionales indica que, una vez que estos subproductos quedan atrapados en la matriz, contribuyen a la señal espectroscópica observada.

El mecanismo de degradación es consistente con una hidrólisis ácida autocatalítica (Fig. 5.32). La presencia de grupos de carboxílicos en la red vitrimérica proporciona los protones necesarios para catalizar la ruptura de los enlaces éster en presencia de humedad. Este proceso genera, a su vez, nuevos grupos (-COOH) que aceleran cinéticamente la degradación (Wade 2012; Beyler y Hirschler 2002).

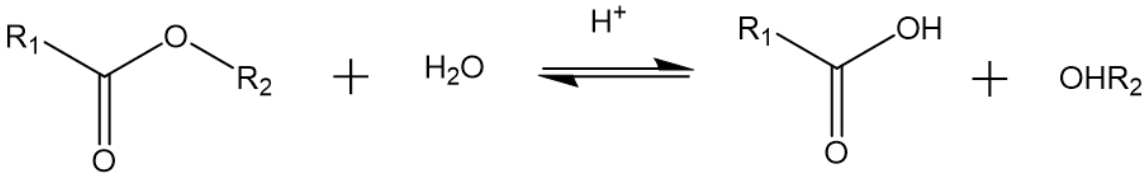


Fig. 5.32 Esquema de hidrólisis ácida de los grupos éster.

Esta vulnerabilidad química es consistente con lo reportado para otros sistemas con grupos hidrolizables, donde se ha demostrado que los polímeros con enlaces éster presentan una resistencia significativamente menor a la humedad en comparación con estructuras tipo éter (Filip et al. 2013). Como consecuencia directa de esta fragmentación de la red, se observó una disminución del 25 % en la Tg de ambos sistemas RVIT y RVIT-AZO, lo cual confirma un incremento en la movilidad segmentaria debido al daño estructural.

Al comparar ambas cámaras, se observó un incremento de los índices de hidroxilo y carbonilo del orden de 122 % tras 1000 h de envejecimiento en la cámara C2 (comercial) superando el 86 % alcanzado tras cuatro meses en la cámara C1 (*ad-hoc*). Si bien no se pretende establecer una equivalencia directa entre ambos ensayos, la comparación

de las tendencias obtenidas permite inferir que los niveles de degradación de cuatro meses de exposición UV se alcanzan en la cámara C2 en apenas 96 h (4 días), lo que valida la severidad y eficacia del protocolo de envejecimiento acelerado empleado.

Finalmente, el análisis comparativo revela que la incorporación de AZO no ejerce un efecto protector significativo frente a estos mecanismos. Si bien algunos autores sugieren que el azobenceno pueden actuar como estabilizante o filtro UV al disipar energía (Galvan-Gonzalez et al. 2000; Sava et al. 2009; Caclamanis et al. 2025; Miraftab et al. 2017; He et al. 2022), este efecto suele limitarse a la degradación meramente fotoquímica. En el presente sistema, dado que el proceso está dominado por factores termo-hídricos, la presencia del cromóforo no modifica la susceptibilidad intrínseca de los enlaces éster de la red vitrimérica al ataque del agua. Esto explica la ausencia de diferencias sustanciales en la estabilidad química, evidenciada por el FTIR, entre RVIT y RVIT-AZO tras el envejecimiento acelerado.

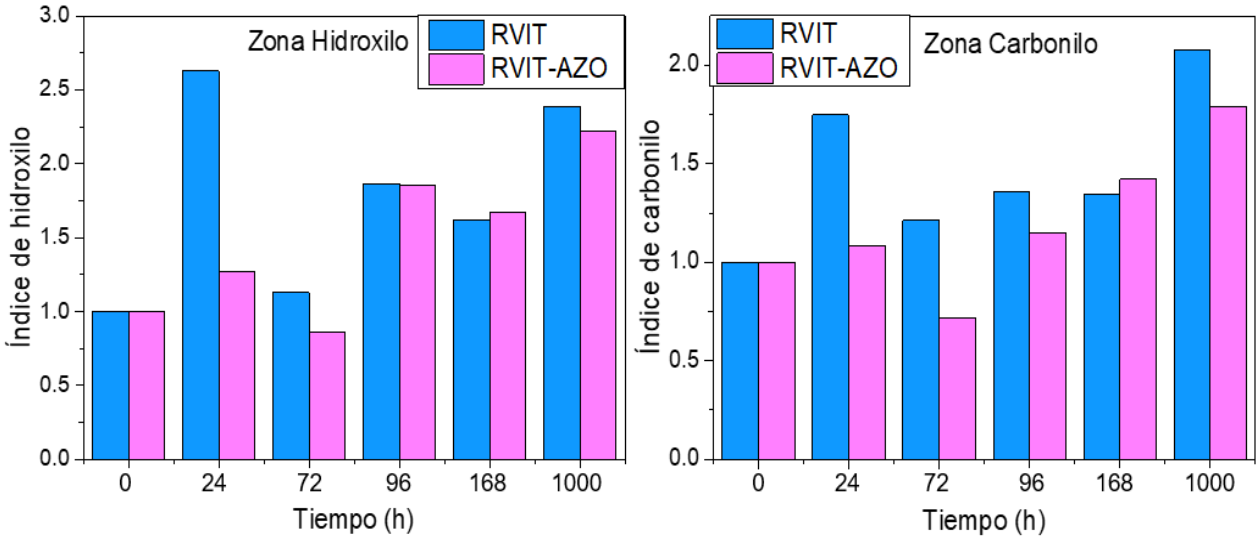


Fig. 5.33 Índices de hidroxilo y carbonilo de los sistemas RVIT y RVIT-AZO obtenidos a partir de espectros FTIR.

La estabilidad térmica de los recubrimientos antes y después de 1000 h de exposición en la cámara C2 se evaluó mediante TGA (Fig. 5.34). En ambos sistemas, RVIT y RVIT-

AZO, se observa que el envejecimiento acelerado induce cambios específicos en el perfil de descomposición, sin alterar la naturaleza del mecanismo de degradación.

Las diferencias más notables se evidencian en las curvas de la derivada DTG. Para las muestras de 1000 h, el pico principal de descomposición resulta levemente menos profundo, lo que indica una velocidad de pérdida de masa más atenuada en esa etapa. Sin embargo, la diferencia más notable ocurre por encima de los 500 °C: mientras que las muestras originales presentan una pérdida de masa continua que reduce el residuo final a valores mínimos, las muestras degradadas tienden a una estabilización, generando un mayor contenido de residuo carbonoso al final del ensayo (Dai et al. 2023; Garg Sultania et al. 2014). Este fenómeno sugiere que los procesos de fotooxidación e hidrólisis sufridos en la cámara no solo provocan la escisión de cadenas, sino que también podrían favorecer reacciones de entrecruzamiento secundario o la formación de estructuras estables ricas en carbono que resisten la volatilización a alta temperatura (Rabek 1995; Abbasi y Jannesari 2024).

Finalmente, la similitud entre los perfiles de RVIT y RVIT-AZO tras 1000 h confirma, de acuerdo con los resultados de FTIR, que la incorporación de AZO no modifica de manera sustancial la respuesta térmica del material frente al envejecimiento. La degradación global de la red vitrimérica sigue dominada por la susceptibilidad de los enlaces éster, independientemente de la presencia del cromóforo.

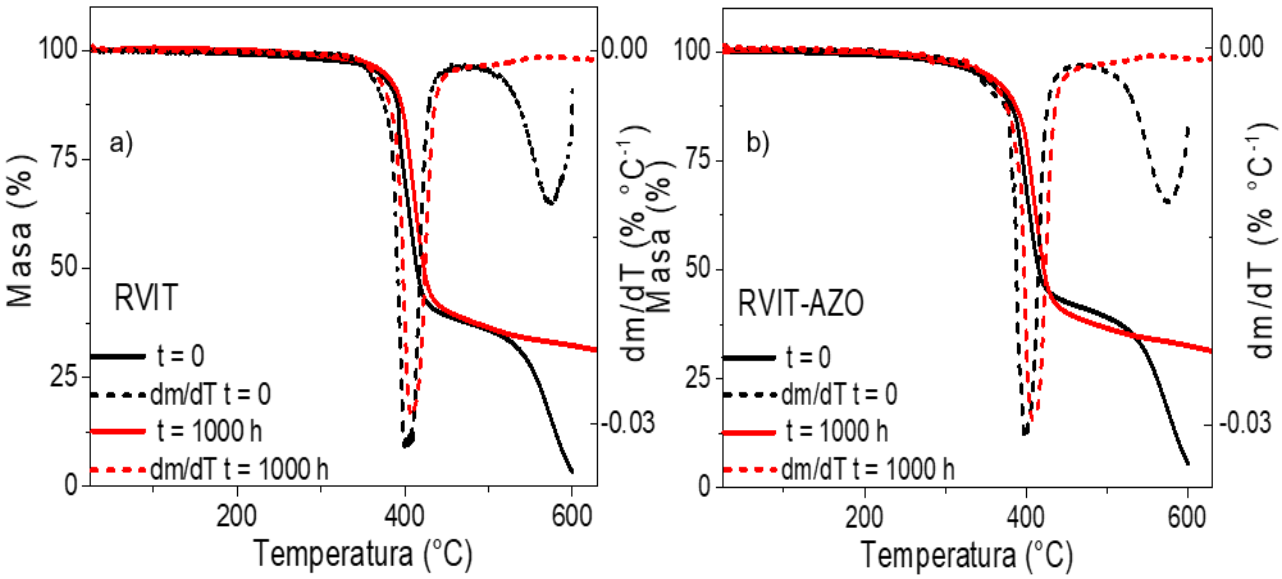


Fig. 5.34 Curvas de TGA de los sistemas RVIT y RVIT-AZO luego de 168 y 1000 h de degradación en cámara C2.

La caracterización de la superficie antes y después del envejecimiento se realizó mediante la medición del AC con gotas de 5 µL de agua Milli-Q. Para este análisis, se consideraron los valores obtenidos a las 168 h de exposición en la cámara C2. No se realizaron determinaciones a 1000 h debido a que la severidad del ensayo provocó la degradación casi total de la película polimérica, dejando expuesto el sustrato de aluminio y comprometiendo la representatividad de la medida.

Se observó un leve descenso del ángulo de contacto, del orden del 10 %, para ambos materiales (Tabla 5.5). Esta mayor mojabilidad puede atribuirse a la sinergia de dos factores: el efecto químico y el topográfico. La degradación hidrolítica de los enlaces éster de la red vitrimérica no solo provoca la ruptura de cadenas, sino que genera nuevas especies químicas más polares, como grupos hidroxilo y carbonilo, confirmados por FTIR. El aumento en la densidad de estos grupos hidrofílicos en la superficie incrementa la afinidad del recubrimiento por el agua, favoreciendo el esparcimiento de la gota. De manera concomitante, se registró una disminución de la rugosidad RA de entre un 20 % y un 40 %. Si bien los perfiles de la Fig. 5.35 muestran picos de mayor

amplitud tras 168 h, la disminución del valor global de RA sugiere una morfología donde las irregularidades se encuentran más espaciadas o donde la "línea base" del recubrimiento ha sufrido un proceso de alisamiento por erosión. Esta reducción de la textura de fondo, sumado al incremento de la polaridad, favorece el esparcimiento de la gota y explica el descenso observado en los valores de ángulo de contacto.

La acción conjunta de la reducción de la rugosidad y el incremento de la polaridad superficial explican el descenso en los valores de ángulo de contacto, reflejando una pérdida de las propiedades de barrera y una mayor susceptibilidad de la interfaz al entorno acuoso tras el envejecimiento.

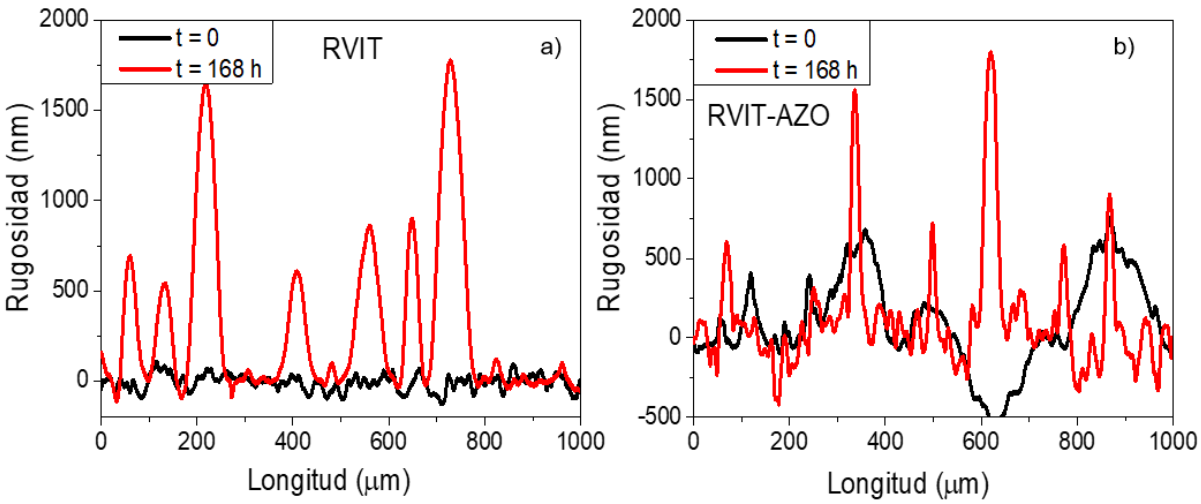


Fig. 5.35 Rugosidad superficial de a) RVIT y b) RVIT-AZO a t = 0 y 168 h de exposición en cámara C2, determinada por perfilometría.

De esta forma, los resultados obtenidos indican que la degradación de los recubrimientos RVIT y RVIT-AZO bajo las condiciones ensayadas se manifestó principalmente a través del aumento progresivo de los índices de hidroxilo y carbonilo, junto con una disminución significativa de la temperatura de transición vítrea. Estos cambios son consistentes con la acción sinérgica de la humedad y la temperatura, factores que promueven reacciones de hidrólisis en los enlaces éster de la red vitrimérica.

En este marco, la incorporación de AZO no mostró un efecto protector evidente frente a la degradación global. Si bien el ensayo incluyó radiación UV, los resultados sugieren que los mecanismos degradativos predominantes estuvieron fuertemente influenciados por la presencia de humedad a temperaturas térmicamente suficientes para superar la Tg del material, facilitando la difusión de agua y el ataque nucleofílico. Por consiguiente, el impacto de la hidrólisis parece haber enmascarado posibles efectos estabilizantes del cromóforo frente a procesos estrictamente fotoinducidos. Para discernir el rol específico del AZO en la foto-estabilidad, se propone como trabajo futuro la realización de ensayos de envejecimiento bajo irradiación UV en ausencia de humedad. Este enfoque, similar al explorado preliminarmente en la cámara C1 pero extendido comparativamente al sistema sin AZO, permitiría aislar la respuesta del material frente a la fotodegradación y cuantificar el potencial efecto de filtro UV de las unidades azobencénicas.

5.10 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo se desarrollaron y caracterizaron vitrímeros epoxi–ácido funcionalizados con unidades de AZO, logrando modular su microestructura y ampliar su capacidad de respuesta frente a estímulos externos, tanto en masa como en recubrimientos.

Mediante la comparación sistemática con el sistema de referencia (VIT), se concluye que la incorporación del cromóforo AZO induce una topología de red más laxa. Esta modificación estructural se manifiesta en una disminución de la densidad de entrecruzamiento y un aumento del volumen libre, lo que reduce las restricciones estéricas y facilita la cinética de intercambio. Los ensayos reológicos confirmaron que el sistema VIT-AZO posee tiempos de relajación menores, demostrando que el cromóforo actúa como un facilitador de la movilidad segmentaria necesaria para las reacciones de transesterificación sin interferir en su naturaleza asociativa.

Se validó la existencia de mecanismos de reparación independientes y sinérgicos. Mientras que el estímulo térmico aprovecha la ductilidad y el flujo vitrimérico para promover la migración de masa hacia las microgrietas, el estímulo lumínico activa una fotofluidización superficial mediante la isomerización del AZO. A temperaturas moderadas (100 °C), se identificó un marcado efecto sinérgico donde la dinámica conformacional del AZO potencia la movilidad segmentaria de las DTE, alcanzando niveles de reparación del 80-90 %. A temperaturas elevadas (160 °C), el flujo vitrimérico se vuelve el proceso dominante, lo que permite definir condiciones de operación específicas según el estímulo predominante.

La transición de materiales en masa a recubrimientos de espesor micrométrico no solo preserva las propiedades dinámicas, sino que las optimiza. La restricción mecánica impuesta por el sustrato favorece una morfología de *scrtach* más dúctil, adoptando la geometría tipo "montaña-valle", lo que garantiza una mayor disponibilidad de material en la zona afectada. Asimismo, el menor espesor de los recubrimientos permite una transferencia térmica y una penetración del flujo fotónico más homogéneas, incrementando drásticamente la eficiencia de los procesos de reorganización superficial.

Los recubrimientos RVIT-AZO demostraron una capacidad de respuesta fotodinámica reversible en su energía superficial. La radiación UV induce una transición hacia estados más hidrofóbicos, asociada a reordenamientos moleculares que exponen segmentos de cadena menos afines al agua o alteran la rugosidad a escala nanométrica. Esta reversibilidad parcial con memoria superficial posiciona a estos materiales como candidatos prometedores para aplicaciones que requieran un control dinámico de la mojabilidad.

A pesar de la multifuncionalidad alcanzada, los ensayos de intemperismo acelerado revelaron que la durabilidad del sistema está limitada por la susceptibilidad de los enlaces éster a la hidrólisis ácida autocatalítica. El incremento progresivo de los índices de hidroxilo y carbonilo, junto con la disminución de la Tg, indica que en ambientes

higrotérmicos predominan los procesos degradativos sobre cualquier efecto protector del AZO. Este hallazgo subraya que la eficacia del cromóforo no es universal, sino que está condicionada por la estabilidad química del entorno polimérico.

En conclusión, los sistemas RVIT-AZO representan una plataforma avanzada de materiales inteligentes. La combinación exitosa de la adaptabilidad topológica de los vitrímeros con la respuesta fotoactiva del AZO permite diseñar superficies capaces de autorrepararse y adaptar sus propiedades frente a estímulos externos, permite obtener superficies multifuncionales capaces de autorrepararse y responder dinámicamente a los estímulos externos, posicionándolos como soluciones avanzadas para recubrimientos de alta tecnología.

5.11 REFERENCIAS

Abbasi, Ehsan, and Ali Jannesari. 2024. “Thermogravimetric Analysis of a New Series of Trimellitimide-Based Epoxy-Imide Resins.” *Thermochimica Acta* 738 (August): 179793. https://doi.org/10.1016/j.tca.2024.179793.

Altuna, F. I., C. E. Hoppe, and R. J. J. Williams. 2016. “Shape Memory Epoxy Vitrimers Based on DGEBA Crosslinked with Dicarboxylic Acids and Their Blends with Citric Acid.” *RSC Advances* 6 (91): 88647–55. https://doi.org/10.1039/C6RA18010H.

Altuna, Facundo Ignacio, Cristina Elena Hoppe, and Roberto Juan José Williams. 2018. “Epoxy Vitrimers: The Effect of Transesterification Reactions on the Network Structure.” *Polymers* 10 (1): 43. https://doi.org/10.3390/polym10010043.

An, Le, Rui Xiang, and Heshan Bai. 2024. “Tensile, Compressive, Flexural, Torsional and Impact Properties of Vitrimer.” *Polymer* 307 (July): 127301. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2024.127301.

Arano, Fátima, Ulises Casado, Ignacio Zapata Ferrero, et al. 2024. “Self-Healing of Microcracks and Scratches in a Carbon-Fiber Reinforced Epoxy Vitrimer by Conventional or Remote Heating.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 17 (December): 13170–78. https://doi.org/10.1021/acsami.4c18025.

Barrett, C., A. Natansohn, and P. Rochon. 1995. “Cis-Trans Thermal Isomerization Rates of Bound and Doped Azobenzenes in a Series of Polymers.” *Chemistry of Materials* 7 (5): 899–903. https://doi.org/10.1021/cm00053a014.

Berne, Dimitri, Sidonie Laviéville, Eric Leclerc, Sylvain Caillol, Vincent Ladmiral, and Camille Bakkali-Hassani. 2025. “How to Characterize Covalent Adaptable

Networks: A User Guide." *ACS Polymers Au* 5 (3): 214–40. https://doi.org/10.1021/acspolymersau.5c00004.

Beyler and Hirschler. 2002. *Thermal Decomposition of Polymers. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering.* https://www.academia.edu/32048287/Beyler_Hirschler_SFPE_Handbook.

Bierwagen, G. P. 1987. *The Science of Durability of Organic Coatings: A Foreword*. 15: 179–95. https://doi.org/10.1016/0033-0655(87)85009-4.

Boga, Karteek, Ramyakrishna Pothu, Ravi Arukula, Rajender Boddula, and Sashivinay Kumar Gaddam. 2021. "The Role of Anticorrosive Polymer Coatings for the Protection of Metallic Surface." *Corrosion Reviews* 39 (6): 547–59. https://doi.org/10.1515/corrrev-2021-0027.

Brahatheeswaran, C., and V. B. Gupta. 1993. "Internal Stress in a Cured Epoxy Resin System." *Polymer* 34 (2): 289–94. https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90079-P.

Briscoe, Brian J., Paul D. Evans, Enrico Pellilo, and Sujeet K. Sinha. 1996. "Scratching Maps for Polymers." *Wear* 200 (1): 137–47. https://doi.org/10.1016/S0043-1648(96)07314-0.

Brutman, Jacob P., Paula A. Delgado, and Marc A. Hillmyer. 2014. "Polylactide Vitrimers." *ACS Macro Letters* 3 (7): 607–10. https://doi.org/10.1021/mz500269w.

Caclamanis, Juan Pablo, Gabriela Clarisa Campos, Ileana Zucchi, Silvia Cere, María José Galante, and Valeria Pettarin. 2025. "Recyclable Epoxy-Amine Coating Modified with an Azobenzene for Light-Activated Damage Repair and Enhanced Degradation Resistance." *Express Polymer Letters* 19 (11): 1188–201. https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2025.87.

Capelot, Mathieu, Miriam M. Unterlass, François Tournilhac, and Ludwik Leibler. 2012. "Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition." *ACS Macro Letters* 1 (7): 789–92. https://doi.org/10.1021/mz300239f.

Chen, Jia-Hui, Xu-Pei An, Yi-Dong Li, Ming Wang, and Jian-Bing Zeng. 2018. "Reprocessible Epoxy Networks with Tunable Physical Properties: Synthesis, Stress Relaxation and Recyclability." *Chinese Journal of Polymer Science* 36 (5): 641–48. https://doi.org/10.1007/s10118-018-2027-9.

Chen, Kang, Haoxin Zhu, Zhiyi Zhang, et al. 2023. "Self-Healing Polyurethane Coatings Based on Dynamic Chemical Bond Synergy under Conditions of Photothermal Response." *Chemical Engineering Journal* 474 (October): 145811. https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145811.

Chen, Mao, Lin Zhou, Zhongtao Chen, et al. 2022. "Multi-Functional Epoxy Vitrimers: Controllable Dynamic Properties, Multiple-Stimuli Response, Crack-Healing and Fracture-Welding." *Composites Science and Technology* 221 (April): 109364. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2022.109364.

Chinnasamy, Moganapriya, Rajasekar Rathanasamy, Sathish Kumar Palaniappan, Mahesh Kumar Karavalasu Velusamy, and Samir Kumar Pal. 2020. "Polymer

Coating for Industrial Applications." In *Polymer Coatings*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9781119655145.ch18.

Ciarella, Simone, and Wouter G. Ellenbroek. 2019. "Swap-Driven Self-Adhesion and Healing of Vitrimers." *Coatings* 9 (2): 114. https://doi.org/10.3390/coatings9020114.

Dai, Chunai, Yang Shi, Zhen Li, et al. 2023. "The Design, Synthesis, and Characterization of Epoxy Vitrimers with Enhanced Glass Transition Temperatures." *Polymers* 15 (22): 4346. https://doi.org/10.3390/polym15224346.

Dannenberg, H. 1963. "Determination of Functional Groups in Epoxy Resins by Near-Infrared Spectroscopy." *Polymer Engineering & Science* 3 (1): 78–88. https://doi.org/10.1002/pen.760030117.

Demongeot, A., S. J. Mougnier, S. Okada, C. Soulié-Ziakovic, and F. Tournilhac. 2016. "Coordination and Catalysis of Zn2+ in Epoxy-Based Vitrimers." *Polymer Chemistry* 7 (27): 4486–93. https://doi.org/10.1039/C6PY00752J.

Denissen, Wim, Johan M. Winne, and Filip E. Du Prez. 2016. "Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity." *Chemical Science* 7 (1): 30–38. https://doi.org/10.1039/C5SC02223A.

Denissen, Wim, Guadalupe Rivero, Renaud Nicolaÿ, Ludwik Leibler, Johan M. Winne, and Filip E. Du Prez. 2015. "Vinylogous Urethane Vitrimers." *Advanced Functional Materials* 25 (16): 2451–57. https://doi.org/10.1002/adfm.201404553.

Dong, Aiqing, Qiguang Liu, Huarui Yao, Jiahao Ma, Jue Cheng, and Junying Zhang. 2025. "Epoxy Vitrimer with Excellent Mechanical Properties and High Tg for Detachable Structural Adhesives." *ACS Applied Materials & Interfaces* 17 (9): 14578–90. https://doi.org/10.1021/acsami.4c22337.

Feng, Zhanbin, Jing Hu, Hongli Zuo, et al. 2019. "Photothermal-Induced Self-Healable and Reconfigurable Shape Memory Bio-Based Elastomer with Recyclable Ability." *ACS Applied Materials & Interfaces* 11 (1): 1469–79. https://doi.org/10.1021/acsami.8b18002.

Ferry, John. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. 3rd Edition. https://www.wiley.com/en-es/Viscoelastic+Properties+of+Polymers%2C+3rd+Edition-p-9780471048947.

Filip, D., D. Macocinschi, and L. M. Gradinaru. 2013. "Thermal and Surface Characteristics of Some β-Cyclodextrin-Based Side-Chain Azo Amphiphilic Polyurethanes." *Polymer Degradation and Stability* 98 (5): 951–57. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.017.

Formon, Georges J. M., Sonja Storch, Arnaud Y. G. Delplanque, Bruno Bresson, Nathan J. Van Zee, and Renaud Nicolaÿ. 2023. "Overcoming the Tradeoff Between Processability and Mechanical Performance of Elastomeric Vitrimers." *Advanced Functional Materials* 33 (52): 2306065. https://doi.org/10.1002/adfm.202306065.

Fortman, David J., Jacob P. Brutman, Christopher J. Cramer, Marc A. Hillmyer, and William R. Dichtel. 2015. "Mechanically Activated, Catalyst-Free Polyhydroxyurethane Vitrimers." *Journal of the American Chemical Society* 137 (44): 14019–22. https://doi.org/10.1021/jacs.5b08084.

Fortman, David J., Jacob P. Brutman, Guilhem X. De Hoe, Rachel L. Snyder, William R. Dichtel, and Marc A. Hillmyer. 2018. “Approaches to Sustainable and Continually Recyclable Cross-Linked Polymers.” *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 6 (9): 11145–59. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02355.

Fortman, David J., Daylan T. Sheppard, and William R. Dichtel. 2019. “Reprocessing Cross-Linked Polyurethanes by Catalyzing Carbamate Exchange.” *Macromolecules* 52 (16): 6330–35. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01134.

Galvan-Gonzalez, A., K. D. Belfield, G. I. Stegeman, et al. 2000. “Photostability Enhancement of an Azobenzene Photonic Polymer.” *Applied Physics Letters* 77 (14): 2083–85. https://doi.org/10.1063/1.1313809.

Garg Sultania, Minakshi, Kavita Srivastava, and Dr. Deepak Srivastava. 2014. “Study of Degradation Kinetics of Bio-Based Vinyl Ester Resin Using Thermogravimetric Analyzer.” *Malaysian Polymer Journal* 9 (January): 10–17.

Giebler. 2020. *Epoxy-Anhydride Vitrimers from Aminoglycidyl Resins with High Glass Transition Temperature and Efficient Stress Relaxation*. 12 (5): 1148. https://doi.org/10.3390/polym12051148.

Hayashi, Mikihiro. 2022. “Rheological Characteristics of Cross-Linked Materials with Associative Bond Exchange Mechanisms.” *Nihon Reoroji Gakkaishi* 50 (1): 15–20. https://doi.org/10.1678/rheology.50.15.

He, Jianmin, Meng Li, Dongxu Li, et al. 2022. “Fabrication of Azobenzene Non-Covalent Bonding Grafting Graphene Composite and Its Application in Weathering and Corrosion Resistant Polyurethane Coating.” *Polymer Degradation and Stability* 206 (December): 110157. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110157.

Herrera, J. M., M. E. Penoff, and M. J. Galante. 2025. “Reversible Optical and Self-Healing Properties of Fluorine Containing Epoxy Coatings with Azobenzene.” *Progress in Organic Coatings* 200 (March): 109029. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.109029.

Hubbard, Amber M., Yixin Ren, Catalin R. Picu, et al. 2022. “Creep Mechanics of Epoxy Vitrimer Materials.” *ACS Applied Polymer Materials* 4 (6): 4254–63. https://doi.org/10.1021/acsapm.2c00230.

Ichimura, Kunihiro, Sang-Keun Oh, and Masaru Nakagawa. 2000. “Light-Driven Motion of Liquids on a Photoresponsive Surface.” *Science (New York, N.Y.)* 288 (July): 1624–26. https://doi.org/10.1126/science.288.5471.1624.

Ikeda, Tomiki. 2007. *Photomechanics of Liquid-Crystalline Elastomers and Other Polymers*. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200602372.

Kaihara, Sachiko, Shuichi Matsumura, Antonios G. Mikos, and John P. Fisher. 2007. “Synthesis of Poly(L-Lactide) and Polyglycolide by Ring-Opening Polymerization.” *Nature Protocols* 2 (11): 2767–71. https://doi.org/10.1038/nprot.2007.391.

Kausar, Ayesha. 2018. “Polymer Coating Technology for High Performance Applications: Fundamentals and Advances.” *Journal of Macromolecular Science, Part A* 55 (5): 440–48. https://doi.org/10.1080/10601325.2018.1453266.

Kowalski, Adam, Jan Libiszowski, Andrzej Duda, and Stanislaw Penczek. 2000. “Polymerization of l,l-Dilactide Initiated by Tin(II) Butoxide.” *Macromolecules* 33 (March). https://doi.org/10.1021/ma991751s.

Krishnakumar, Balaji, R. V. S. Prasanna Sanka, Wolfgang H. Binder, Vijay Parthasarthy, Sravendra Rana, and Niranjan Karak. 2020. “Vitrimers: Associative Dynamic Covalent Adaptive Networks in Thermoset Polymers.” *Chemical Engineering Journal* 385 (April): 123820. https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123820.

Lee, Myung Kue, Min Ook Kim, Taehwi Lee, et al. 2025. “Epoxy-Based Vitrimers for Sustainable Infrastructure: Emphasizing Recycling and Self-Healing Properties.” *Polymers* 17 (3): 373. https://doi.org/10.3390/polym17030373.

Li, Liqiang, Xiaotong Peng, Kaylee Zhu, Jing Zhang, and Pu Xiao. 2023. “Recent Progress in Polymers with Dynamic Covalent Bonds.” *Macromolecular Chemistry and Physics* 224 (August). https://doi.org/10.1002/macp.202300224.

Li, Yiran, Bin Xue, Jiahui Yang, et al. 2024. “Azobenzene as a Photoswitchable Mechanophore.” *Nature Chemistry* 16 (3): 446–55. https://doi.org/10.1038/s41557-023-01389-6.

Li, Yuzhan, Orlando Rios, Jong K. Keum, Jihua Chen, and Michael R. Kessler. 2016. “Photoresponsive Liquid Crystalline Epoxy Networks with Shape Memory Behavior and Dynamic Ester Bonds.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (24): 15750–57. https://doi.org/10.1021/acsami.6b04374.

Lim, Ho Sun, Joong Tark Han, Donghoon Kwak, Meihua Jin, and Kilwon Cho. 2006. “Photoreversibly Switchable Superhydrophobic Surface with Erasable and Rewritable Pattern.” *Journal of the American Chemical Society* 128 (45): 14458–59. https://doi.org/10.1021/ja0655901.

Liu, Danqing, Cees W. M. Bastiaansen, Jaap M. J. den Toonder, and Dirk J. Broer. 2012. “Photo-Switchable Surface Topologies in Chiral Nematic Coatings.” *Angewandte Chemie International Edition* 51 (4): 892–96. https://doi.org/10.1002/anie.201105101.

Liu, Wenhao, Daniel F. Schmidt, and Emmanuelle Reynaud. 2017. “Catalyst Selection, Creep, and Stress Relaxation in High-Performance Epoxy Vitrimers.” *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56 (10): 2667–72. https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b03829.

Luo, Jiancheng, Zoriana Demchuk, Xiao Zhao, et al. 2022. “Elastic Vitrimers: Beyond Thermoplastic and Thermoset Elastomers.” *Matter* 5 (5): 1391–422. https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.04.007.

Ma, Jingcheng, Laura E. Porath, Md Farhadul Haque, et al. 2021. “Ultra-Thin Self-Healing Vitrimer Coatings for Durable Hydrophobicity.” *Nature Communications* 12 (September): 5210. https://doi.org/10.1038/s41467-021-25508-4.

Ma, Youwei, Xuesong Jiang, Zixing Shi, José Augusto Berrocal, and Christoph Weder. 2023. “Closed-Loop Recycling of Vinylogous Urethane Vitrimers.” *Angewandte*

Chemie International Edition 62 (36): e202306188. https://doi.org/10.1002/anie.202306188.

Macosko. 1994. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. Wiley. https://www.wiley.com/en-us/Rheology%3A+Principles%2C+Measurements%2C+and+Applications-p-9780471185758.

Menard. 2008. *Dynamic Mechanical Analysis - A Practical Introduction*.

Miraftab, R., B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, and M. Mahdavian. 2017. “An Advanced Approach for Fabricating a Reduced Graphene Oxide-AZO Dye/Polyurethane Composite with Enhanced Ultraviolet (UV) Shielding Properties: Experimental and First-Principles QM Modeling.” *Chemical Engineering Journal* 321 (August): 159–74. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.124.

Montarnal, Damien, Mathieu Capelot, François Tournilhac, and Ludwik Leibler. 2011. “Silica-like Malleable Materials from Permanent Organic Networks.” *Science* (New York, N.Y.) 334 (6058): 965–68. https://doi.org/10.1126/science.1212648.

Nartam, Sudhanshu, Sandip Budhe, and Jinu Paul. 2024. “Carbon Fiber/Epoxy Vitrimer Composite Material for Pressure Vessels: Towards Development of Sustainable Materials.” *Materials Science Forum* 1123: 89–93. https://doi.org/10.4028/p-DzaC8g.

Nuñez, Daniela García, Diana Fasce, María J. Galante, and Patricia A. Oyanguren. 2021. “Photo-Induced Changes in Azobenzene-Containing Soft Materials.” *Optical Materials* 115 (May): 111032. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111032.

Oscurato, Stefano L., Marcella Salvatore, Pasqualino Maddalena, and Antonio Ambrosio. 2018. “From Nanoscopic to Macroscopic Photo-Driven Motion in Azobenzene-Containing Materials.” *Nanophotonics* 7 (8): 1387–422. https://doi.org/10.1515/nanoph-2018-0040.

Otera, Junzo. 1993. “Transesterification.” *Chemical Reviews* 93 (4): 1449–70. https://doi.org/10.1021/cr00020a004.

Palmieri, Barbara, Fabrizia Cilento, Eugenio Amendola, et al. 2023. “Influence of Catalyst Content and Epoxy/Carboxylate Ratio on Isothermal Creep of Epoxy Vitrimers.” *Polymers* 15 (18): 3845. https://doi.org/10.3390/polym15183845.

Pandya, Harsh, and Fardin Khabaz. 2024. “Effect of Dynamic Bond Concentration on the Mechanical Properties of Vitrimers.” *Chemical Communications* 60 (75): 10354–57. https://doi.org/10.1039/D4CC03030C.

Peck, M. C. Paputa, R. O. Carter III, and S. B. A. Qaderi. 1987. “Near Infrared Measurements of Terminal Epoxides in Polymer Resin Systems. I. Analytical Considerations.” *Journal of Applied Polymer Science* 33 (1): 77–86. https://doi.org/10.1002/app.1987.070330107.

Perego, Alessandro, and Fardin Khabaz. 2021. “Effect of Bond Exchange Rate on Dynamics and Mechanics of Vitrimers.” *Journal of Polymer Science* 59 (21): 2590–602. https://doi.org/10.1002/pol.20210411.

Poisson, N., G. Lachenal, and H. Sautereau. 1996. “Near- and Mid-Infrared Spectroscopy Studies of an Epoxy Reactive System.” *Vibrational Spectroscopy* 12 (2): 237–47. https://doi.org/10.1016/0924-2031(96)00027-6.

Poutrel, Quentin-Arthur, Jonny J. Blaker, Constantinos Soutis, François Tournilhac, and Matthieu Gresil. 2020. “Dicarboxylic Acid-Epoxy Vitrimers: Influence of the off-Stoichiometric Acid Content on Cure Reactions and Thermo-Mechanical Properties.” *Polymer Chemistry* 11 (33): 5327–38. https://doi.org/10.1039/D0PY00342E.

Prajapati, Shiv K., Gaurav Mishra, Akanksha Malaiya, Payal Kesharwani, Nishi Mody, and Ankit Jain. 2021. “Application of Coatings with Smart Functions.” *Http://Www.Eurekaselect.Com*. https://www.eurekaselect.com/article/114562.

Rabek, Jan. F. 1995. *Polymer Photodegradation*. Springer Netherlands. https://doi.org/10.1007/978-94-011-1274-1.

Rahman, Md, and Md. Akhtarul Islam. 2021. “Application of Epoxy Resins in Building Materials: Progress and Prospects.” *Polymer Bulletin* 79 (February). https://doi.org/10.1007/s00289-021-03577-1.

Rietze, Clemens, Evgenii Titov, Steven Lindner, and Peter Saalfrank. 2017. “Thermal Isomerization of Azobenzenes: On the Performance of Eyring Transition State Theory.” *Journal of Physics: Condensed Matter* 29 (31): 314002. https://doi.org/10.1088/1361-648X/aa75bd.

Roig, Adrià, Valeria D’Agostino, Àngels Serra, and Silvia De la Flor. 2023. “Towards Fast Relaxation Rates and Creep Resistance in Disulfide Vitrimer-like Materials.” *Reactive and Functional Polymers* 193 (December): 105764. https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105764.

Rosario, Rohit, Devens Gust, Mark Hayes, Frank Jahnke, Joseph Springer, and Antonio A. Garcia. 2002. “Photon-Modulated Wettability Changes on Spiropyran-Coated Surfaces.” *Langmuir* 18 (21): 8062–69. https://doi.org/10.1021/la025963l.

Rosen, Step. 1993. *Fundamental Principles of Polymeric Materials: Second Edition*. 2nd Ed. Wiley. https://www.biblio.com/book/fundamental-principles-polymeric-materials-second-edition/d/17734643?srsltid=AfmBOorB_ZKSQFyE6at1N9WCOJJ75rC7c6q2YSnlkXCYzddtAaUMQd_P&utm_source=chatgpt.com.

Sáiz, Luciana M., Paula Ainchil, Ileana A. Zucchi, Patricia A. Oyanguren, and María J. Galante. 2015. “Surface Relief Gratings Inscription in Linear and Crosslinked Azo Modified Epoxy-Isocyanate Polymers.” *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 53 (8): 587–94. https://doi.org/10.1002/polb.23674.

Santiago, David, Dailyn Guzmán, Jesús Padilla, Pere Verdugo, Silvia De La Flor, and Àngels Serra. 2023. “Recyclable and Reprocessable Epoxy Vitrimer Adhesives.” *ACS Applied Polymer Materials* 5 (3): 2006–15. https://doi.org/10.1021/acsapm.2c02063.

Sava, Ion, Liviu Sacarescu, Iuliana Stoica, Ileana Apostol, Victor Damian, and Nicolae Hurduc. 2009. “Photochromic Properties of Polyimide and Polysiloxane Azopolymers.” *Polymer International* 58 (2): 163–70. https://doi.org/10.1002/pi.2508.

Seki, Takahiro. 2009. “Light-Responsive 2-D Motions and Manipulations in Azobenzene-Containing Liquid Crystalline Polymer Materials.” In *Smart Light-Responsive Materials*. John Wiley & Sons, Ltd. https://doi.org/10.1002/9780470439098.ch8.

Shen, Shouqi, Vijay K. Thakur, and Alexandros A. Skordos. 2024. “Influence of Monomer Structure and Catalyst Concentration on Topological Transition and Dynamic Properties of Dicarboxylic Acid-epoxy Vitrimers.” *Journal of Applied Polymer Science* 141 (40): e56028. https://doi.org/10.1002/app.56028.

Sheng, Jie, Tie Geng, Lin Jiang, et al. 2023. “Using Epoxy/Acid Stoichiometry to Rationally Tune the Thermomechanical and Reprocessing Properties of Epoxy Vitrimers.” *Journal of Applied Polymer Science* 140 (47): e54699. https://doi.org/10.1002/app.54699.

Snijkers, Frank, Rossana Pasquino, and Alfonso Maffezzoli. 2016. “Curing and Viscoelasticity of Vitrimers.” *Soft Matter* 13 (1): 258–68. https://doi.org/10.1039/C6SM00707D.

Song, Zhaoqiang, Zhijian Wang, and Shengqiang Cai. 2021. “Mechanics of Vitrimer with Hybrid Networks.” *Mechanics of Materials* 153 (February): 103687. https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2020.103687.

Tachibana, Koichiro, Kazuhiko Hashimoto, Noriyuki Tansho, and Haruki Okawa. 2011. “Chemical Modification of Chain End in Nylon 4 and Improvement of Its Thermal Stability.” *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 49 (11): 2495–503. https://doi.org/10.1002/pola.24682.

Tang, Die, Lun Zhang, Xiaoyu Zhang, Liqiang Xu, Ke Li, and Aimin Zhang. 2022. “Bio-Mimetic Actuators of a Photothermal-Responsive Vitrimer Liquid Crystal Elastomer with Robust, Self-Healing, Shape Memory, and Reconfigurable Properties.” *ACS Applied Materials & Interfaces* 14 (1): 1929–39. https://doi.org/10.1021/acsami.1c19595.

Tangthana-umrung, Kanokporn, Quentin Arthur Poutrel, and Matthieu Gresil. 2021. “Epoxy Homopolymerization as a Tool to Tune the Thermo-Mechanical Properties and Fracture Toughness of Vitrimers.” *Macromolecules* 54 (18): 8393–406. https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c00861.

Vikhareva, I. N., and V. E. Antipin. 2024. “Modern Strategies for the Creation of Polymer Coatings. Part III.” *Nanotechnologies in Construction A Scientific Internet-Journal* 16 (3): 218–26. https://doi.org/10.15828/2075-8545-2024-16-3-218-226.

Wade. 2012. *Química Orgánica. Vol. 1. Wade. 7a Edición*. https://www.academia.edu/30882886/Qu%C3%ADmica_Org%C3%A1nica_Vol_1_Wade_7a_Edici%C3%B3n.

Wang, Zhenhua, Zhen Li, Yen Wei, and Yan Ji. 2018. “Gold Nanospheres Dispersed Light Responsive Epoxy Vitrimers.” *Polymers* 10 (1): 65. https://doi.org/10.3390/polym10010065.

Wool, Richard P. 1995. *Polymer Interfaces: Structure and Strength*. Vol. 38. https://doi.org/10.1002/pi.1995.210380314.

Wu, Zhicheng, Zehao Zhang, Qingzhe Zhu, et al. 2025. “A Critical Examination of Transesterification-Based Vitrimer With a Focus on Hygrothermal Aging

Stability." *Journal of Applied Polymer Science* 143 (4): e58071. https://doi.org/10.1002/app.58071.

Yang, Bowen, Feng Cai, Shuai Huang, and Haifeng Yu. 2020. "Athermal and Soft Multi-Nanopatterning of Azopolymers: Phototunable Mechanical Properties." *Angewandte Chemie International Edition* 59 (10): 4035–42. https://doi.org/10.1002/anie.201914201.

Yang, Hongkun, and Dong Wang. 2024. "Comparing Surface and Bulk Curing Processes of an Epoxy Vitrimer." *ACS Applied Materials & Interfaces* 16 (12): 15479–86. https://doi.org/10.1021/acsami.3c17460.

Yang, Yang, Yanshuang Xu, Yan Ji, and Yen Wei. 2021. "Functional Epoxy Vitrimers and Composites." *Progress in Materials Science* 120: 100710. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100710.

Yang, Yongming, Hui Li, and Lili Sui. 2015. "Thermal Aging of an Anhydride-Cured Epoxy Resin." *Polymer Degradation and Stability* 118 (August): 111–19. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.04.017.

Zarras, P., Paul Goodman, and John Stenger-Smith. 2016. "Functional Polymeric Coatings: Synthesis, Properties, and Applications." In *Materials Science and Engineering: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*. https://doi.org/10.4018/978-1-5225-1798-6.ch026.

Zhang, Huiqi. 2021. "Reprocessable Photodeformable Azobenzene Polymers." *Molecules* 26 (15): 15. https://doi.org/10.3390/molecules26154455.

Zhao, Ruiyang, Jiahui Mu, Jiayu Bai, et al. 2022. "Smart Responsive Azo-Copolymer with Photoliquefaction for Switchable Adhesive Application." *ACS Applied Materials & Interfaces* 14 (14): 16678–86. https://doi.org/10.1021/acsami.2c01556.

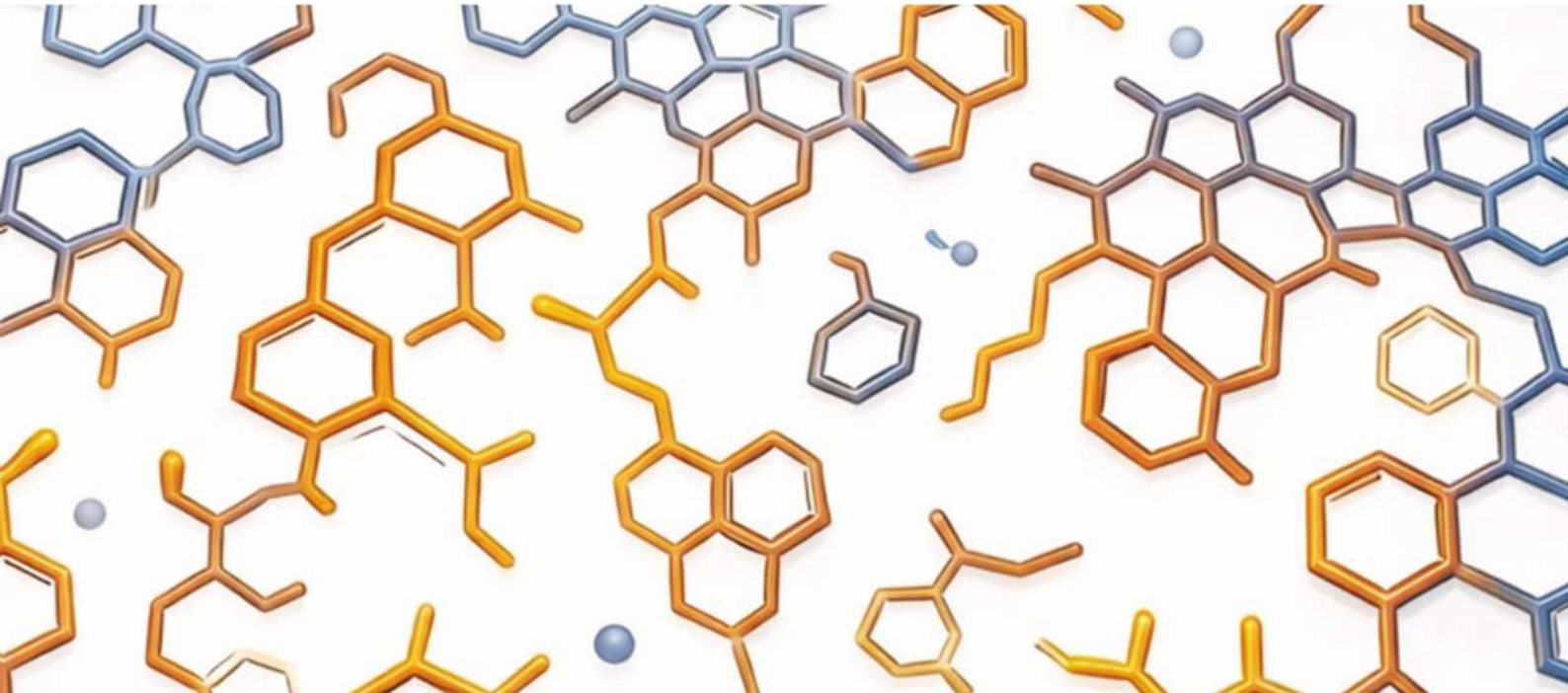
Zheng, Jie, Zhuang Mao Png, Shi Hoe Ng, et al. 2021. "Vitrimers: Current Research Trends and Their Emerging Applications." *Materials Today* 51: 586–625. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.07.003.

Zhong, Jiabao, Gagan Kaur, Sebastian Thomas, and Matthieu Gresil. 2026. "Self-Healing and Graphene-Reinforced Epoxy Vitrimer Coatings with Corrosion Resistance Recovery and Glycolysis-Enabled Recyclability." *Progress in Organic Coatings* 210 (January): 109718. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109718.

Ziegler-Borowska, Marta, Dorota Chełminiak, Halina Kaczmarek, and Anna Kaczmarek-Kędziera. 2016. "Effect of Side Substituents on Thermal Stability of the Modified Chitosan and Its Nanocomposites with Magnetite." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 124 (3): 1267–80. https://doi.org/10.1007/s10973-016-5260-x.

6

CONCLUSIONES



6.1 CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se diseñaron, sintetizaron y caracterizaron materiales poliméricos funcionales basados en la integración covalente de un cromóforo azobenceno en matrices epoxi-poliuretano y epoxi-ácido. A través de la aplicación de estos polímeros entrecruzados en recubrimientos, se logró demostrar que la respuesta fotoactiva, térmica y superficial de estos materiales depende críticamente de la estructura molecular y del entorno químico que rodea al cromóforo.

En una primera instancia, se estableció el marco de referencia mediante el estudio del cromóforo 4-(fenilazo)fenol (AZO). Su caracterización térmica y óptica permitió constituir un patrón de comportamiento físico-químico esencial para contrastar y validar las propiedades de los materiales finales modificados.

La síntesis de los precursores resultó ser una etapa fundamental tanto para los polímeros epoxi-poliuretano como para los epoxi-ácido. Esta metodología permitió que el AZO se integrara a la red no como un monómero independiente o un aditivo físico, sino como un oligómero portador de la reactividad principal de cada sistema: con terminaciones isocianato en el primer caso y ácido en el segundo. Al convertir al cromóforo en uno de los reactivos principales de la polimerización, se favoreció su integración de forma covalente dentro de la red. El empleo de esta estrategia desde la etapa de formación del precursor garantizó que el grupo funcional permanezca anclado a la matriz frente a los ensayos de extracción y exposición ambiental, minimizando fenómenos de lixiviación o migración. Asimismo, esta continuidad química aseguró que las capacidades ópticas, reversibles y dinámicas intrínsecas del cromóforo se transfieran de manera efectiva a la matriz polimérica, permitiendo que el material responda como una unidad funcional ante los estímulos externos.

En cuanto al sistema poliuretánico, la estrategia de adición controlada de IPDI (ES2) optimizó la obtención de especies AZO-NCO, minimizando la aparición de subproductos

indeseados. Asimismo, la síntesis del precursor multifuncional (PUF) demostró que es posible integrar simultáneamente segmentos fluorados y cromóforos. El análisis espectroscópico reveló que su integración covalente en la cadena poliuretánica potenció los efectos de la isomerización al reducir los procesos de agregación, logrando una respuesta lumínica eficiente tanto en sistemas convencionales como fluorados.

En el desarrollo de los recubrimientos epoxi-poliuretano, se comprobó que la trimerización de isocianatos y la formación de oxazolidonas son los pilares del entrecruzamiento de la red. A su vez, se evidenció la capacidad de respuesta frente a la radiación UV, asociada a la isomerización reversible de los *grupos azo*. En estos sistemas, el AZO actuó principalmente como un motor molecular superficial, capaz de inducir la reorganización local, la modulación de mojabilidad y la autorreparación bajo radiación UV. La incorporación de cadenas fluoradas añadió un segundo nivel de funcionalidad, promoviendo enriquecimiento superficial, mayor resistencia al envejecimiento y una movilidad interfacial modulada sin comprometer la estabilidad térmica global. Esto generó que las características del AZO se potenciaran, logrando una superior eficiencia tanto en la restauración de su hidrofobicidad, recuperando cerca del 90% de su valor inicial, como en la autorreparación, reparando el 94 % de la fisura, tras exposición UV.

Por otro lado, el desarrollo de redes vitriméricas epoxi-ácido como estrategia para acoplar la respuesta térmica, proveniente de las reacciones dinámicas asociativas, a la respuesta lumínica propia del AZO, permitió obtener un sistema con doble capacidad de respuesta. Los materiales desarrollados combinaron estabilidad estructural con capacidad de reorganización topológica bajo estímulos térmicos, manteniendo la integridad mecánica y permitiendo procesos de reconfiguración y reparación. En este sistema el AZO trascendió su rol fotoactivo para convertirse en un modulador estructural de la red dinámica. Su incorporación redujo la densidad efectiva de entrecruzamiento, aceleró los tiempos de relajación y potenció la cinética de intercambio asociativo. La

combinación de isomerización fotoinducida y transesterificación permitió establecer un mecanismo de reparación sinérgico, donde la movilidad generada por el cromóforo amplifica la reconfiguración topológica propia del vitrímero, logrando una reparación de hasta 90 % por activación dual.

Un aspecto transversal de esta investigación fue la evaluación de la estabilidad frente a la degradación acelerada. En los recubrimientos epoxi-poliuretano, si bien es conocido que el AZO actúa como un filtro UV intrínseco, se pudo comprobar que la segregación de las cadenas fluoradas hacia la superficie funcionó como una barrera protectora que retrasó la degradación de la red epoxi ante la fotooxidación, preservando su estabilidad térmica y estructural. Por el contrario, en los sistemas vitriméricos se observó que la formación de productos de oxidación estuvo determinada por la hidrólisis de los grupos éster, los cuales dominan la estabilidad de estos sistemas bajo condiciones higrotérmicas, evitando cualquier posible protección de los *grupos azo*.

Los resultados presentados en esta tesis demuestran que la funcionalización covalente con AZO es una estrategia robusta para desarrollar matrices poliméricas inteligentes. El control de la estructura química permitió obtener materiales con capacidades de respuesta múltiple: óptica, térmica y superficial. El enfoque adoptado permitió vincular de manera coherente la síntesis molecular con el desempeño macroscópico del material, estableciendo relaciones estructura–propiedad–función que aportan conocimiento fundamental y herramientas de diseño para el desarrollo de sistemas poliméricos avanzados.

Desde una perspectiva aplicada, los materiales desarrollados presentan un elevado potencial en sectores donde la durabilidad, la reducción de mantenimiento y la adaptabilidad funcional son determinantes. Los recubrimientos epoxi-poliuretano fotoactivos y fluorados podrían implementarse en superficies expuestas a condiciones ambientales severas, como en la industria automotriz, arquitectura o equipamiento marino. En estos ámbitos, la combinación de resistencia UV, hidrofobicidad recuperable

y la capacidad de sellado de microfisuras mediante activación lumínica permite mitigar procesos de degradación y corrosión, extendiendo significativamente la vida útil de los componentes.

En el caso de las redes vitriméricas, su naturaleza dinámica habilita aplicaciones en fabricación aditiva (impresión 3D), adhesivos estructurales reconfigurables y robótica blanda. La capacidad de soldar, remodelar o reparar componentes mediante una activación dual permite intervenciones tanto globales como localizadas. Esto facilita la reprocesabilidad del material y la reparación remota de piezas complejas, alineando el desarrollo tecnológico con los principios de la economía circular.

Por otro lado, la reversibilidad asociada a la isomerización del AZO no solo aporta fotocromismo, sino que permite generar señales ópticas funcionales vinculadas al estado del material. Esta propiedad resulta de especial interés para recubrimientos indicadores en envases de productos farmacéuticos o alimentos, donde un cambio de color actúe como un registro visual de un historial de exposición inadecuada a la radiación o la temperatura. Asimismo, la capacidad de escritura y borrado reversible mediante luz abre posibilidades en superficies de marcado temporal, etiquetado dinámico o dispositivos de señalización adaptable.

En conjunto, esta investigación demuestra que la incorporación estratégica de unidades fotoactivas en matrices epoxi constituye una plataforma versátil para el desarrollo de materiales inteligentes de respuesta múltiple. La integración de estabilidad química, reversibilidad óptica y dinámica de red ofrece herramientas de diseño con una clara proyección en aplicaciones industriales que demandan materiales más durables, adaptativos y reparables.

6.2 TRABAJO FUTURO

A partir de los hallazgos presentados en esta tesis, se desprenden diversas líneas de investigación orientadas tanto a la validación tecnológica de los sistemas desarrollados como a la profundización en los fenómenos fisicoquímicos que gobiernan su respuesta.

En relación con los sistemas epoxi-poliuretano fotoactivos, el trabajo futuro se orientaría a profundizar la comprensión y el control de los mecanismos de respuesta superficial inducidos por la isomerización del AZO, así como en validar su comportamiento en escenarios de servicio representativos. En primer lugar, resulta necesario realizar un estudio sistemático de las condiciones de radiación, evaluando la influencia de la irradiancia, el tiempo de exposición y el espesor del recubrimiento sobre la eficiencia de la isomerización y la estabilidad del grabado reversible. La incorporación de fuentes lumínicas de mayor precisión, como láseres, permitiría aumentar la resolución espacial del proceso de escritura y explorar aplicaciones controladas. En paralelo, es fundamental analizar la estabilidad funcional frente a múltiples ciclos de escritura y borrado para determinar la existencia de fatiga fotoquímica y establecer límites operativos del sistema.

Como segunda etapa hacia la aplicación en servicio, se propone evaluar el desempeño de los recubrimientos sobre sustratos de interés industrial, tales como acero al carbono, mediante ensayos de corrosión, adherencia, resistencia a la abrasión y comportamiento en sistemas multicapa. Esta validación permitiría establecer la viabilidad real en entornos más exigentes. En particular, el estudio del comportamiento de los recubrimientos fluorados modificados con AZO en ambientes marinos o biológicos permitiría analizar si la dinámica superficial inducida por la isomerización puede contribuir a reducir la adhesión de microorganismos, explorando así un posible efecto anti-incrustantes (*anti-fouling*).

En cuanto a las redes vitriméricas epoxi-ácido, el trabajo futuro debería centrarse en el acoplamiento entre dinámica química y respuesta fotoinducida. En este sentido, resulta pertinente determinar y comparar el módulo elástico y la dureza mediante técnicas como nanoindentación, correlacionando la movilidad superficial inducida por el AZO con la resistencia mecánica frente a deformaciones por *scratch*. Complementariamente, la realización de estudios reológicos y mecánico-dinámicos bajo radiación *in situ* permitiría observar de manera directa la sinergia entre la isomerización del cromóforo y las reacciones de intercambio dinámico. En este marco, la variación sistemática del contenido de AZO en la red emerge como un parámetro de diseño fundamental, ya que permitiría ajustar el equilibrio entre estabilidad mecánica y capacidad de reconfiguración según la aplicación requerida.

Desde el punto de vista fisicoquímico, es relevante evaluar la reversibilidad de la hidrofobicidad bajo condiciones estrictamente controladas de temperatura y humedad, incorporando ciclos de secado bajo vacío y estudios de desorción monitoreados por FTIR. Este enfoque permitiría discernir si los cambios observados responden a plastificación permanente por agua o a fenómenos de histéresis cinética reversibles. Complementariamente, realizar ensayos de envejecimiento bajo irradiación UV en ausencia de humedad y en condiciones higrotérmicas sin luz permitirían separar los efectos fotooxidativos de los procesos hidrolíticos, estableciendo con mayor precisión el posible efecto protector del AZO frente a la degradación.

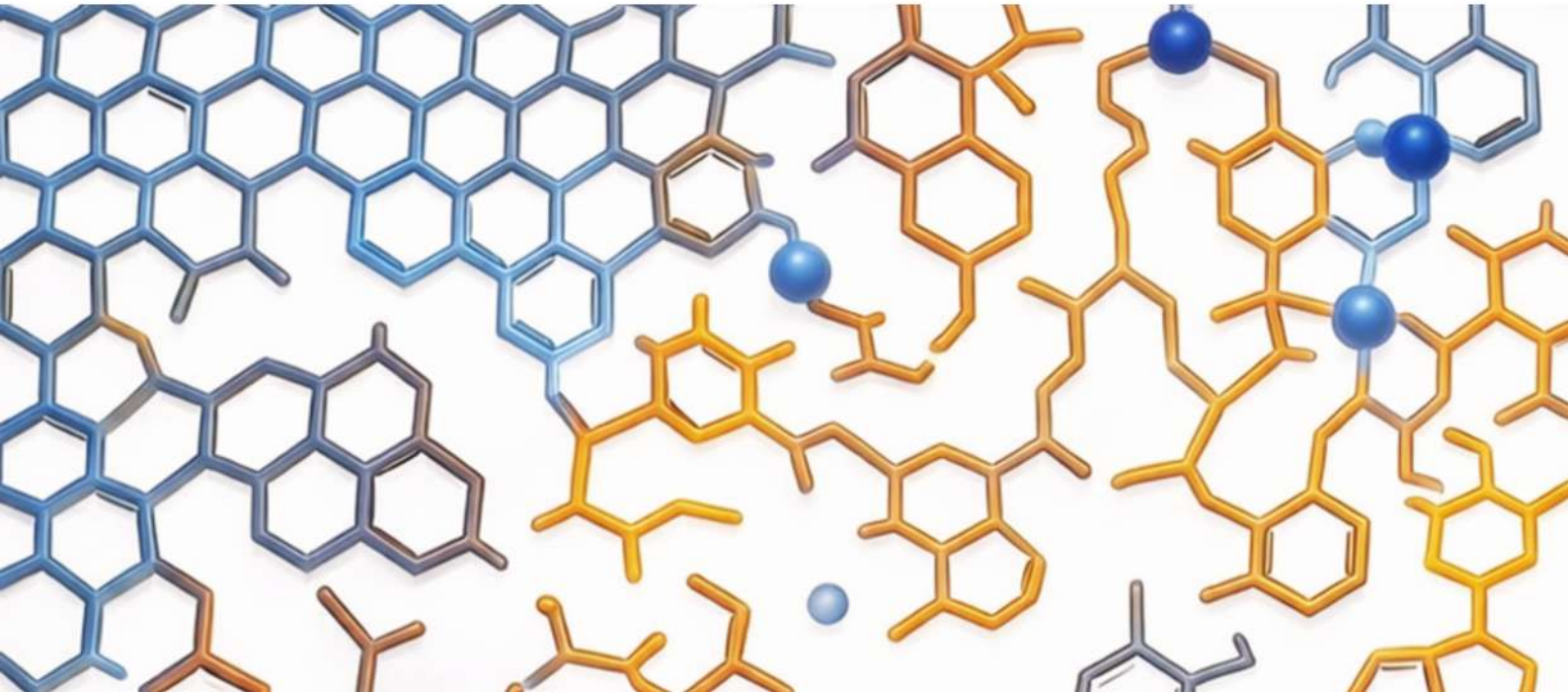
Como extensión de las líneas previamente planteadas, se identifican nuevas direcciones que amplían el alcance conceptual de estos materiales:

- Explorar derivados de azobenceno con sustituyentes donores o atractores de electrones, con el objetivo de desplazar la absorción hacia la región visible y mejorar la estabilidad fotoquímica. Esta modificación permitiría activar los materiales con fuentes de menor energía, reduciendo la degradación asociada a radiación UV de alta energía.

- Estudiar de manera sistemática la naturaleza y el contenido del catalizador en redes vitriméricas modificadas con AZO, analizando su influencia sobre la cinética de intercambio dinámico, la densidad efectiva de entrecruzamiento y los tiempos de relajación, con el fin de ajustar la eficiencia de autorreparación según la aplicación requerida.
- Diseñar redes híbridas que combinen la elasticidad y movilidad superficial de los poliuretanos fotoactivos con la capacidad de reorganización topológica de los vitrímeros epoxi-ácido. Esta integración permitiría obtener recubrimientos donde la modulación superficial inducida por luz y la reconfiguración interna activada térmicamente actúen de manera complementaria.

7

ANEXO



7.1 PUBLICACIONES ESPECÍFICAS

- Herrera, J.M.; Casado, U.M.; Galante, M.J.; Altuna, F.I.; Penoff, M.E. Synergic thermal and light responsive self-healing smart coatings: A combination of dynamic transesterification reactions with azobenzene isomerization. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS.: ELSEVIER SCIENCE SA. 2026 vol.215 n°. p - . issn 0300-9440. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2026.110070
- Herrera, J.M.; Galante, M.J.; Penoff, M.E. Reversible optical and self-healing properties of fluorine containing epoxy coatings with azobenzene. PROGRESS IN ORGANIC COATINGS.: ELSEVIER SCIENCE SA. 2025 vol.200 n°. p - .issn 0300-9440. . https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.109029
- Herrera Jesica Micaela; Galante María José; Penoff Marcela Elisabeth. Reversible photo-controllable surface wettability of epoxy-polyurethane smart coating. Progress in Organic Coatings: Elsevier Science SA. (2023) vol. n°. p - ISSN 0300-9440. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107509
- G. Campos; Herrera Jesica Micaela; Penoff Marcela Elisabeth; Ileana Zucchi; Galante, M.J.; Valeria Pettarin. Sustainable Technologies in Self-Healing Polymers Based on Azobenzene Derivatives. Advanced Nanotechnology Applications for Environmental Sustainability.: Springer Nature. (PRINT-ENVIADO ABRIL-25).
- Morales, F.; Campos, G.; Costantino, A.; Rosales, C., Pettarin, V.; Ramírez, C.; Herrera, J. (2025). RECENT TRENDS IN THE SEARCH FOR MORE SUSTAINABLE POLYMERS. En F. G. de Souza Junior (Ed.), Polymer Science, Nanomaterials and Beyond: Exploring the Interdisciplinary Frontiers of Materials Research (pp. 129-154). Cambridge Scholars Publishing. https://www.cambridgescholars.com/product/978-1-0364-4651-2

7.2 OTRAS PUBLICACIONES

- Herrera, J.M.; J.F. Uicich; P. Montemartini; M. Luong; L. A. Miccio; Penoff M. E. Robust Superhydrophobic Energy-Storage Coatings: Benchmarking and Substituting Fluorinated Chemistries with Eco-Friendly Alternatives. ADVANCED ENGINEERING MATERIALS (PRINT-ENVIADO DICIEMBRE-25). Weinheim: WILEY-V C H VERLAG GMBH. 2025 vol. n°. p - . issn 1438-1656.

7.3 PRESENTACIONES EN CONGRESOS

- Herrera Jesica Micaela; Galante María José; Penoff Marcela Elisabeth. Propiedades ópticas y de autorreparación de recubrimientos poliméricos modificados con azobenceno. Argentina. La Plata. 2025. Revista. Resumen. Jornada. III Jornadas sobre Tecnología de Recubrimientos. CCT La Plata - CIDEPINT
- Herrera Jesica Micaela; Galante María José; Penoff Marcela Elisabeth. FOTORREPARACIÓN EN RECUBRIMIENTOS TERMORRÍGIDOS DE BAJA ENERGÍA SUPERFICIAL. Argentina. Bueno Aires. 2024. Revista. Resumen. Congreso. SAM CONAMET 2024.
- Herrera Jesica Micaela; Penoff Marcela Elisabeth; Galante María José. GRABADO REVERSIBLE EN RECUBRIMIENTOS CON BAJA ENERGÍA SUPERFICIAL MODIFICADOS CON AZOCROMÓFOROS. XV Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2023) y I Congreso Argentino de Materiales Compuestos (COMAT 2023). Mar del Plata, Argentina. Diciembre de 2023.
- Herrera Jesica Micaela; Alex Bonacini; Penoff Marcela Elisabeth; Altuna Facundo; Cristina Hoppe; Galante María José. ESTUDIO DE REVERSIBILIDAD DE URETANOS EN MATERIALES VITRIMÉRICOS. XV Simposio Argentino de Polímeros (SAP 2023) y I Congreso Argentino de Materiales Compuestos (COMAT 2023). Mar del Plata, Argentina. Diciembre de 2023.

- Herrera Jesica Micaela; Penoff Marcela Elisabeth; Galante María José. RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES DE BAJA ENERGÍA SUPERFICIAL Y MOJABILIDAD REVERSIBLE POR FOTO-ISOMERIZACIÓN. Argentina. Córdoba. 2023. Encuentro. 8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Asociación argentina de materiales (JIM 2023)
- Herrera Jesica Micaela; Alex Bonacini; Penoff Marcela Elisabeth; Cristina Hoppe; Galante María José; Altuna Facundo. ANÁLISIS DEL MECANISMO DE REVERSIBILIDAD DE URETANOS EN MATRICES VITRIMÉRICAS. Argentina. Córdoba. 2023. Encuentro. 8vo. Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de los Materiales. Asociación argentina de materiales (JIM 2023)
- Herrera Jesica Micaela; Galante María José; Altuna Facundo. Póster: "ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE VITRÍMEROS EPOXI MODIFICADOS CON AZOBENCENO". Presentado en el evento "SAM CONAMET 2022". Argentina, Mayo 2022.
- Herrera Jesica Micaela; Galante María José; Penoff Marcela Elisabeth; Ventura Lucía. Póster: "OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES MODIFICADOS CON AZOCROMÓFOROS". Presentado en el evento "SAM CONAMET 2022". Argentina, Mayo 2022.
- Herrera Jesica Micaela; Penoff Marcela Elisabeth; Galante María José. SÍNTESIS Y ESTUDIO COMPARATIVO DE RECUBRIMIENTOS MODIFICADOS CON AZOCROMÓFOROS FLUORADO. Argentina. Buenos Aires (virtual). 2022. Jornada. VII JIMA 2022.
- Herrera Jesica Micaela; Penoff Marcela Elisabeth; Oyanguren Patricia; Galante María José. OPTIMIZACIÓN DE LA SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES MODIFICADOS CON AZOCROMÓFOROS. Argentina. Mar del Plata. 2022. Jornada. V Jornada Investigar «Diálogos y Desafíos». Universidad Nacional de Mar del Plata.

- Herrera Jesica Micaela; Galante María José; Altuna Facundo. ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE VITRÍMEROS EPOXI MODIFICADOS CON AZOBENCENO. Argentina. Mar del Plata. 2022. Jornada. V Jornada Investigar «Diálogos y Desafíos». Universidad Nacional de Mar del Plata.
- Herrera Jesica Micaela; Ventura Lucía; Penoff Marcela Elisabeth; Patricia A. Oyanguren; Galante María José. Póster: "CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE LA FOTO-RESPUESTA EN RECUBRIMIENTOS FLUORADOS MODIFICADOS CON AZOCROMÓFOROS". Presentado en el evento "VII Encuentro Argentino de Materia Blanda". Argentina, Septiembre 2021.
- Herrera Jesica Micaela; Ventura Lucía; Penoff Marcela Elisabeth; Patricia A. Oyanguren; Galante María José. Póster: "DESARROLLO DE RECUBRIMIENTOS INTELIGENTES BASADOS EN REDES POLIMÉRICAS CON CROMÓFOROS QUE POSEEN CARACTERÍSTICAS MULTIFUNCIONALES". Presentado en el evento "XX Encuentro de superficies y materiales nanoestructurados (NANO 2020-2021)". Argentina, Mayo 2021.

Progress in Organic Coatings 179 (2023) 107509

Contents lists available at ScienceDirect

Progress in Organic Coatings

journal homepage: www.elsevier.com/locate/porgcoat

Reversible photo-controllable surface wettability of epoxy-polyurethane smart coating

J.M. Herrera [a], M.E. Penoff [b], M.J. Galante [a,*]

[a] División Polímeros Nanoestructurados, INTEMA-CONICET-Facultad de Ingeniería, UNMdP, Av. Colón, 10850 Mar del Plata, Argentina
[b] División Compuestos Termorrígidos, INTEMA-CONICET-Facultad de Ingeniería, UNMdP, Av. Colón, 10850 Mar del Plata, Argentina

ARTICLE INFO

Keywords:
Azobenzene chromophore
Photo-responsive
Cis-trans isomerization
Hydrophobicity

ABSTRACT

Light-responsive materials, in which a rapid and reversible response can be achieved, are of particular interest for several technological applications. The transformation of external stimuli into mechanical energy is very promising in the field of molecular motors and energy convertors. Azobenzene chromophores undergo photon-driven reversible *cis-trans* isomerization. In these stimuli-responsive materials, reversible molecular motion can be responsible for switching surface properties, such as surface wettability. In this work, the authors synthesized a fluorinated epoxy - isocyanate thermosetting coating (EPUF) modified with an azobenzene derivative (AZO). The increase in AZO content on the surface by migration during synthesis, as a consequence fluorine presence, leads to changes in the surface hydrophobicity, when UV light is used as a stimulus. First, polyurethane precursors (PUs) based on isophorone diisocyanate (IPDI), a fluorinated diol, and AZO were synthesized. Size-Exclusion Chromatography (SEC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV) techniques were used to characterize the precursors. The polyurethane – epoxy reaction obtained allowed to prepare AZO modified epoxy networks. The resulting materials were characterized using different techniques. Fluorinated and pristine networks were compared. The changes in contact angle, roughness, and mechanical behavior by UV irradiation were analyzed. The reversible photo-induced switching of the surface properties of the fluorine-AZO modified coatings renders them potentially useful for multiple technological applications, in which cycling surface properties are of great use.

1. Introduction

In the last few years, there has been an increasing demand in the industry for smart materials and coatings with advanced properties such as reversible response to environmental changes [1], including temperature [2], CO_2 [3,4], and pH [5], among others. Light-responsive materials that allow for a rapid and reversible response are of particular interest in this regard. As a matter of fact, light is a non-contact and mild energy source, which can be specifically used by controlling wavelength, intensity, or polarization direction in order to achieve precise and remote control [6]. Moreover, reversible molecular motion, which is responsible for the switching of surface properties, e.g., surface wettability, friction, etc., and the transformation of external stimuli into mechanical energy has become very promising in the field of molecular motors and energy convertors [7].

On the other hand, azobenzene derivatives are typical compounds adapted to prepare such type of surfaces [8,9]. In fact, since these chromophores undergo photon-driven reversible *cis-trans* isomerization, they have been thoroughly studied for potential applications in specific areas such as liquid crystal alignment [10,11], electro-optics [12], and information storage [13]. It is well known that the physical and chemical properties of both isomers are different and that photoisomerization can induce changes in the dipole moment [14]. Therefore, the use of azobenzene molecules has received significant experimental and theoretical attention. However, several mechanisms have been proposed in the literature for the origins of wettability, such as orientation changes in the functional units [15], roughness introduced by illumination [16], and changes in the dipole moment [17–19].

Fluorinated polymers have been studied due to their lower surface energy, which renders them suitable for applications in coatings and dielectrics for transistors, antireflection coatings, water-repellent coatings, and anti-adherent and self-cleaning surfaces [20–23]. They feature high thermal stability, low moisture absorption, weather resistance, low refractive index, and high transparency [24,25].

* Corresponding author.
E-mail addresses: jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar (J.M. Herrera), elisabeth@fi.mdp.edu.ar (M.E. Penoff), galant@fi.mdp.edu.ar (M.J. Galante).

https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107509
Received 15 December 2022; Received in revised form 3 February 2023; Accepted 17 February 2023
Available online 10 March 2023
0300-9440/© 2023 Elsevier B.V. All rights reserved.

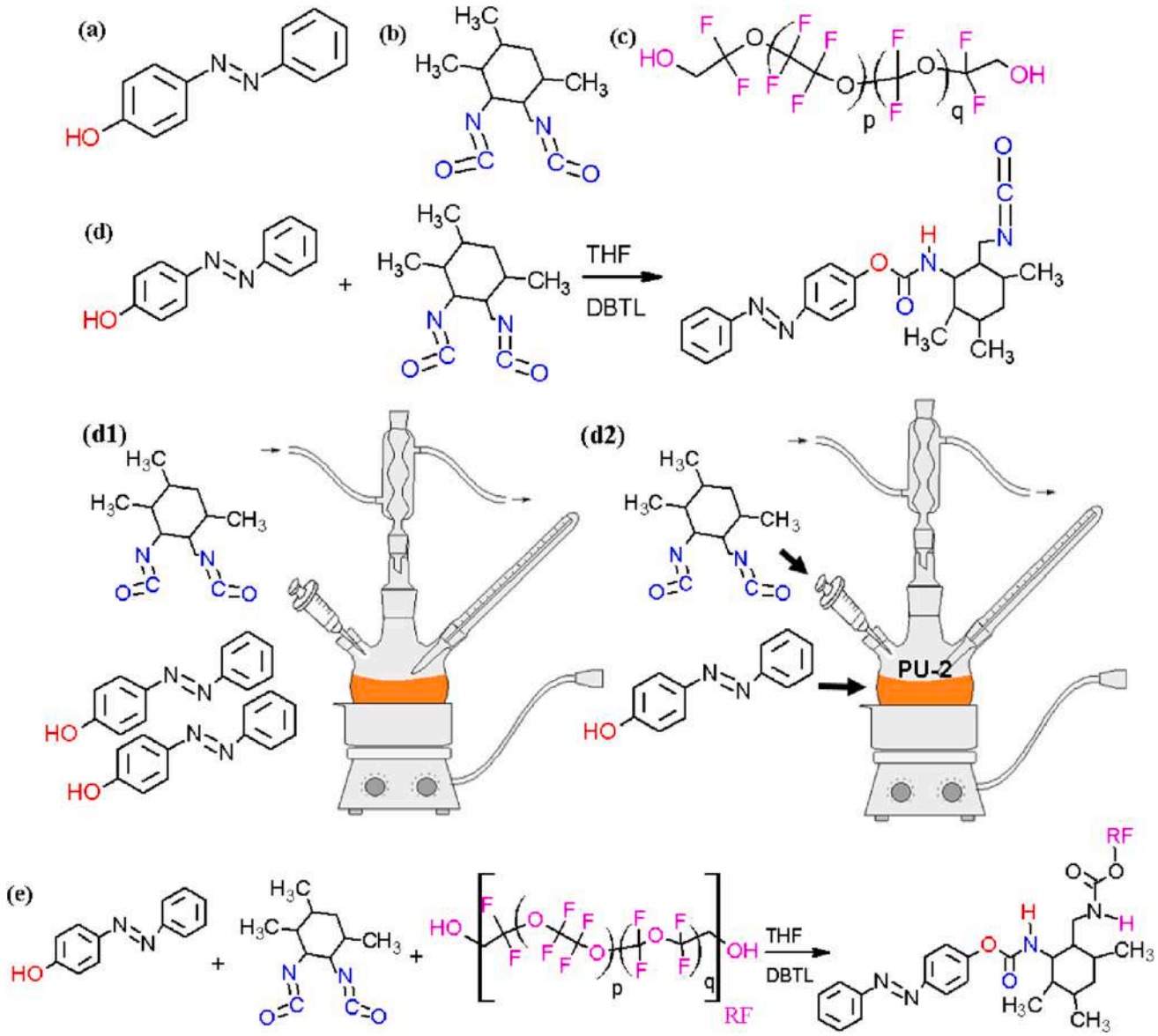


Fig. 1. (a) Chemical structure of the chromophore: 4-phenylazophenol (AZO). (b) Chemical structure of isophorone diisocyanate (IPDI). (c) Chemical structure of Fluorolink D10—H (OH-F). (d) Synthesis scheme for ISO-AZO reaction (d1- PU-1 and d2- PU-2). (e) Synthesis scheme for ISO-AZO-OH-F reaction.

Lim et al. [26] created a multi-layer surface which can undergo photoswitching from superhydrophobic to superhydrophilic by combining electrostatic self-assembly processes with photoresponsive molecular switching of fluorinated azobenzene molecules. Most research works on switchable hydrophobicity focus specifically on switching between the hydrophobic and hydrophilic nature of a topographically pre-patterned surface. Also, in the literature, complex methods, such as the inclusion of nanoparticles and low-glass transition temperature (Tg) polymers have been reported, where *cis*-isomers have a high probability of recovering to the *trans* isomer by absorbing thermal energy at room temperature [27].

Herein, a simple method is presented with no pre-patterned surface or additives for the synthesis of a high Tg fluorinated epoxy-isocyanate network modified by an azobenzene derivative (AZO) to control its surface properties. First, polyurethane precursors (PUs) based on isophorone diisocyanate, a fluorinated diol, and AZO were synthesized. The polyurethane – epoxy reaction obtained allowed to prepare AZO-modified epoxy networks. High Tg in coatings would serve a wide range of applications. For instance, its wettability is photo-controllable, so it could be employed in cycling processes with an easy and affordable controlling method.

2. Experimental section

2.1. Materials and sample preparation

2.1.1. Materials

To prepare the precursors (PUs), 4-phenylazophenol (AZO, Aldrich, dye content 98 %), isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich, dye content 98 %) and dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich) were used. Another precursor (PUF) was prepared by adding Fluorolink D10—H diol (OH-F) (Solvay Solexis). The chemical structure of the reactants is shown in Fig. 1. For the epoxy–isocyanate reaction (E–ISO), the epoxy used was a diglycidyl ether of bisphenol A (E), with an epoxy equivalent of 174 g eq-1 (DGEBA, DER 332, Aldrich). Benzyldimethylamine (BDMA, Aldrich) was used as a catalyst.

2.1.2. Step 1: synthesis of precursors (PU)

Precursors (PUs) were prepared by reaction of the chromophore with isophorone diisocyanate, using dibutyltin dilaurate (1.6 g of DBTDL/

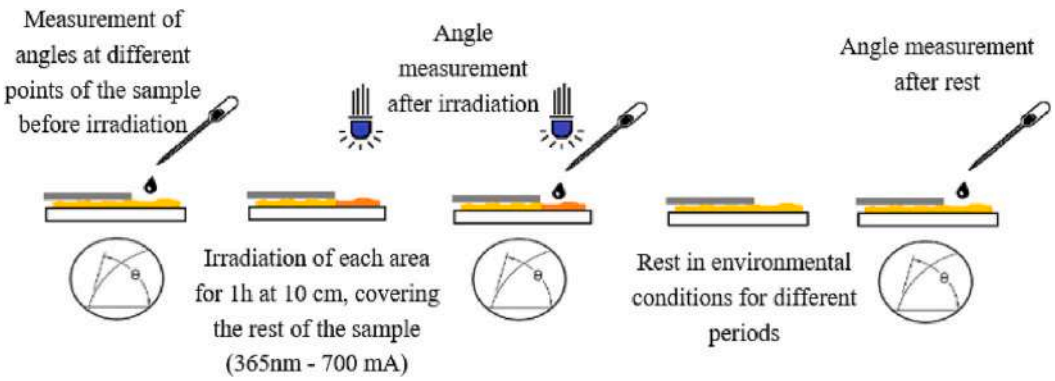


Fig. 2. Scheme of the procedure used for contact angle measurements.

100 g of isocyanate groups (ISO)). The reaction was carried out in tetrahydrofuran distilled and stored over 3 Å molecular sieves.

PUs were prepared in stoichiometric ratios $r = eq_{ISO}/eq_{OH} = 1$ and 2 (PU-1 and PU-2, Fig. 1d1 and d2 respectively). IPDI was added dropwise within 48 h of the reaction. This strategy was chosen over another one previously studied since it favors the ISO/OH reaction (see Supplementary information). It was also used to prepare the oligomers participating in the synthesis of the final crosslinked materials both in AZO and the fluorinated networks. The reaction described in Fig. 1d was carried out in a glycerin bath at 55 °C for 48 h in a nitrogen atmosphere. Another precursor (PUF) was prepared by adding 2 wt% of Fluorolink D10—H diol (OH-F), keeping the ISO/OH stoichiometric ratio equal to one (Fig. 1e).

2.1.3. Step 2: synthesis and preparation of PU-epoxy networks (EPUs)

Crosslinked polymers were prepared dissolving DGEBA, IPDI, benzyldimethylamine (0.01 mol BDMA/eq NCO), and each PU in THF, using a stoichiometric ratio $r = eq_{NCO}/eq_E = 1$, where NCO is the total NCO groups present in the PUs and IPDI. The total AZO content was 10 wt% of the final formulation.

Some films were prepared by spin-coating using a single-wafer spin processor (Model WS-400E-6NPP-lite, by Laurell) from the reactive mixture solutions on KBr windows. The spinner cycle program was as follows: 1000 rpm for 30 s, 4000 rpm for 10 s, and 8000 rpm for 20 s. Other films were sprayed using an airbrush on different substrates (glass, KBr windows, aluminum, and stainless steel (AISI 316 L)). The spraying distance was kept at 15 cm from the substrates and the pressure at 0.2 MPa. Glass and metallic substrates were held at 90 °C on a heating plate during the film processing to let the solvent evaporate and allow for chemical reactions. Samples were then cured in an oven at 100 °C for 1 h, and 180 °C for 2 h.

2.2. Measurements

Size exclusion chromatography was used to follow PU polymerization reaction products. A Knauer chromatograph (SEC) equipped with a separate sample injection camera, HPLC pump (K-501, Knauer), two columns packed with styrene-divinylbenzene 5 lm copolymer particles (Phenomenex Phenogel 50, Waters Styragel HR1, nominal pore sizes of 50 Å, 100 Å), and a refractive index detector (RI detector K-2301 Knauer) were used. The mobile phase was THF with an elution rate of 0.35 $mL.min^{-1}$. All the scans were performed at room temperature.

An FT-IR Nicolet 6700 Thermo Scientific device was employed to obtain IR spectra in the mid-IR range (4000–400 cm^{-1}). Differential scanning calorimetry (DSC) was carried out using a Perkin Elmer Pyris 1 analyzer. The glass transition temperature (Tg) of the polymers was determined from the thermograms as the onset of the change in specific heat recorded in heating scans at 10 °C.min^{-1}.

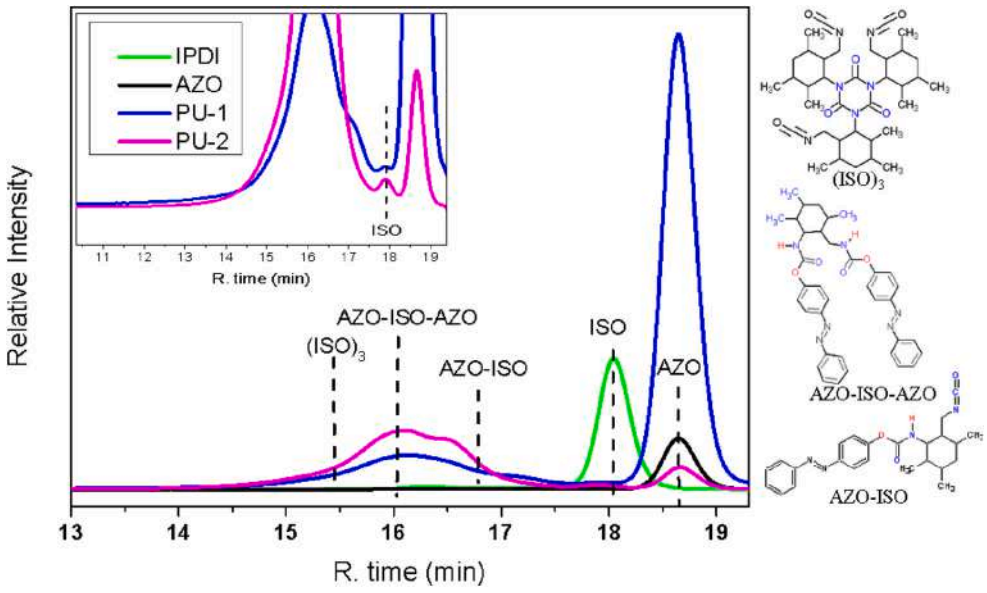


Fig. 3. SEC chromatograms of the PUs prepared using two different stoichiometric ratios (PU-1 and PU-2). IPDI and AZO chromatograms are included for comparison purposes. The species structures can be observed on the side of the figure.

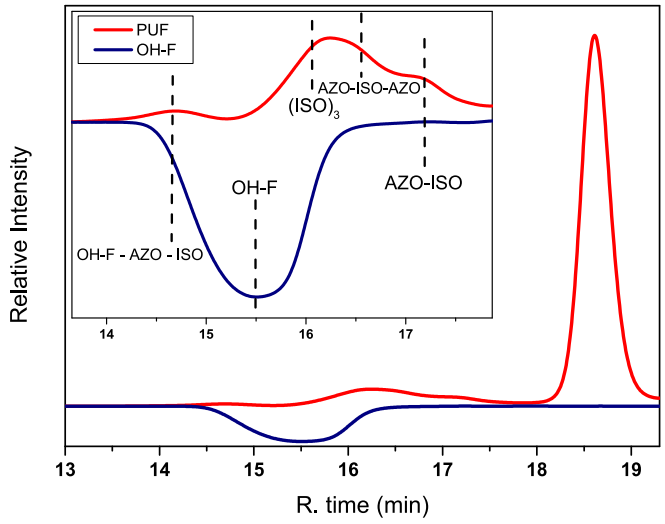


Fig. 4. SEC chromatogram of PUF. The OH-F chromatogram is included for comparison purposes.

The UV–visible spectra of the chromophores and AZO oligomers (PU) in the THF solution were obtained in an Agilent 8453 UV–visible spectrophotometer (see Supplementary information).

Dynamic contact angles were measured with an automatic dynamic contact angle (DCA) dispenser (Ramé Hart model 500 goniometer), equipped with the DROPImage Advanced software. Ultrapure water obtained from a MilliQ dispenser was employed as the probe liquid. The droplets were deposited on the surfaces increasing and decreasing their volume with the automatic dispenser. The dynamic advancing and receding contact angles (ACA and RCA, respectively) were recorded. ACA is an equilibrium value of analysis interest. The experiment was repeated in different areas of the sample to cover a wider range of roughness and any relevant surface condition. The curves obtained from the different areas are reported in the Supplementary information section, and the average values used for the analysis are provided in the Results and discussion section (main text). Samples were tested before and after being irradiated with LED light, in order to analyze the material photoresponse. A 365 nm LED lamp (700 mA and 30 mW.cm^{-2}) was used to irradiate the samples for 1 h, placed 10 cm away from the target. (Fig. 2).

Film thickness and roughness were measured using profilometric results. A Profilometer KLA TencorAlphaStep D-100 device was used at a scanning speed of 0.15 mms^{-1}. For the film thickness, the step height from the bare substrate to the coated area was measured. The surface roughness parameter (Ra) was calculated from the profiler readings and used for quantitative roughness analysis. The surface parameter was correlated with the contact angle measurements in order to understand the influence of this roughness parameter.

Measurements of the modulus and sample hardness were taken before and after UV irradiation with a Hysitron Triboindenter. The indentation test involved a complete loading-holding-unloading cycle. For each of the conditions, indentation measurements were repeated 27 times over a matrix of 3 × 3 indents with a 40-μm interdistance for each measurement, applying a maximum load of 4000 μN, a pause time of 2 s, and loading and unloading rates of 48 mN.min^{-1}.

3. Results and discussion

3.1. PUs characterization

AZO urethane oligomers (PUs) were synthesized by the reaction between AZO and IPDI ($r = 1$ and 2), and PUF, by adding a 2 wt% of OH-F and keeping the ISO/OH stoichiometric ratio equal to 1. Product distribution for PUs was followed by SEC. Fig. 3 shows chromatograms for the reagents and the oligomers (PUs). Different components might be identified at increasing elution times: isocyanurate trimer, molecules with two AZO groups, and the presence of unreacted AZO, respectively. Also, a barely detectable amount of unreacted IPDI is present, as it can be observed in the inset (Fig. 3).

Table I
Retention times of the different reagents and reaction products for the AZO/NCO reaction.

Retention time (minutes)	Product
14.7	AZO/ISO/OH-F
15.5	OH-F
16.05	$(ISO)_3$
16.57	AZO/ISO/AZO
17.19	AZO/ISO
18.04	IPDI
18.65	AZO

Fig. 4 shows the chromatogram of the OH-F reagent and the PUF oligomer. The inverted peak of OH-F is attributed to a high fluorine content, which leads to a lower refractive index than that of THF, used as a solvent in SEC measurements [28]. The following species might be identified: AZO-ISO-OH-F reaction product, isocyanurate trimer, molecules with one and two AZO groups, and presence of unreacted AZO, as the retention time increases. The retention times of the different species are listed in Table I. Unreacted ISO is not observed.

The FTIR spectra of PUs in the mid-IR region were measured (Fig. 5a). For PU-2 and PUF, a peak at 2263 cm^{-1} indicates the presence of some unreacted NCO groups. In addition, it is well-recognized that the band of the NH stretching mode is composed of two main contributions, attributed to “free”- (non-hydrogen bonded) and hydrogen-bonded NH groups. Based on the examination of the NH stretching region of the oligomer infrared spectra recorded at room temperature, it can be concluded that the band envelope is composed of at least two contributing bands. Curve fitting in the NH stretching region was measured on the spectra. A linear base line was drawn from 3600 cm^{-1} to 3050 cm^{-1}. Two Gaussian bands, corresponding to the free and hydrogen-bonded NH groups, were used in the curve-fitting process. A representative example of the spectral components obtained from curve fitting is provided in Fig. 5(b and c). The infrared bands at 3376 cm^{-1} and 3322 cm^{-1} were assigned to hydrogen-bonded NH groups of polyurethane.

Curve fitting in the carbonyl stretching region was performed in a similar manner to that described above for the NH stretching region, for both PUs. A linear base line was drawn between 1500 cm^{-1} and 2000 cm^{-1}. The limit of the curve-fitting process was set between 1680 cm^{-1} and 1800 cm^{-1}. Two Gaussian bands, corresponding to “free” and hydrogen-bonded, were used for the curve-fitting process. The following groups were detected: isocyanurate (1723 cm^{-1}) and urethane (1746 cm^{-1}). In the case of PUF (Fig. 5a), the characteristic peaks of isocyanurate, urethane, and some free isocyanate groups were also observed. These results are in line with those found during the SEC analysis.

3.2. Network preparation and characterization

The reaction between a diepoxide (E) and a diisocyanate (IPDI) leads to polymer networks characterized by the presence of isocyanurate and oxazolidone rings in their chemical structure. These polymers exhibit excellent thermal, mechanical, and electrical properties and have been a subject matter of reference [29]. The main reactions taking place in an epoxy-isocyanate-tertiary amine (used as catalyst) system is described by the equations in Fig. 6. The fraction of the different structures present in the final network depends on the initial ISO/E ratio, the type of catalyst, and the cure temperature (or cure cycle).

With the purpose of developing materials with these remarkable characteristics, networks were prepared using a stoichiometric ratio r =

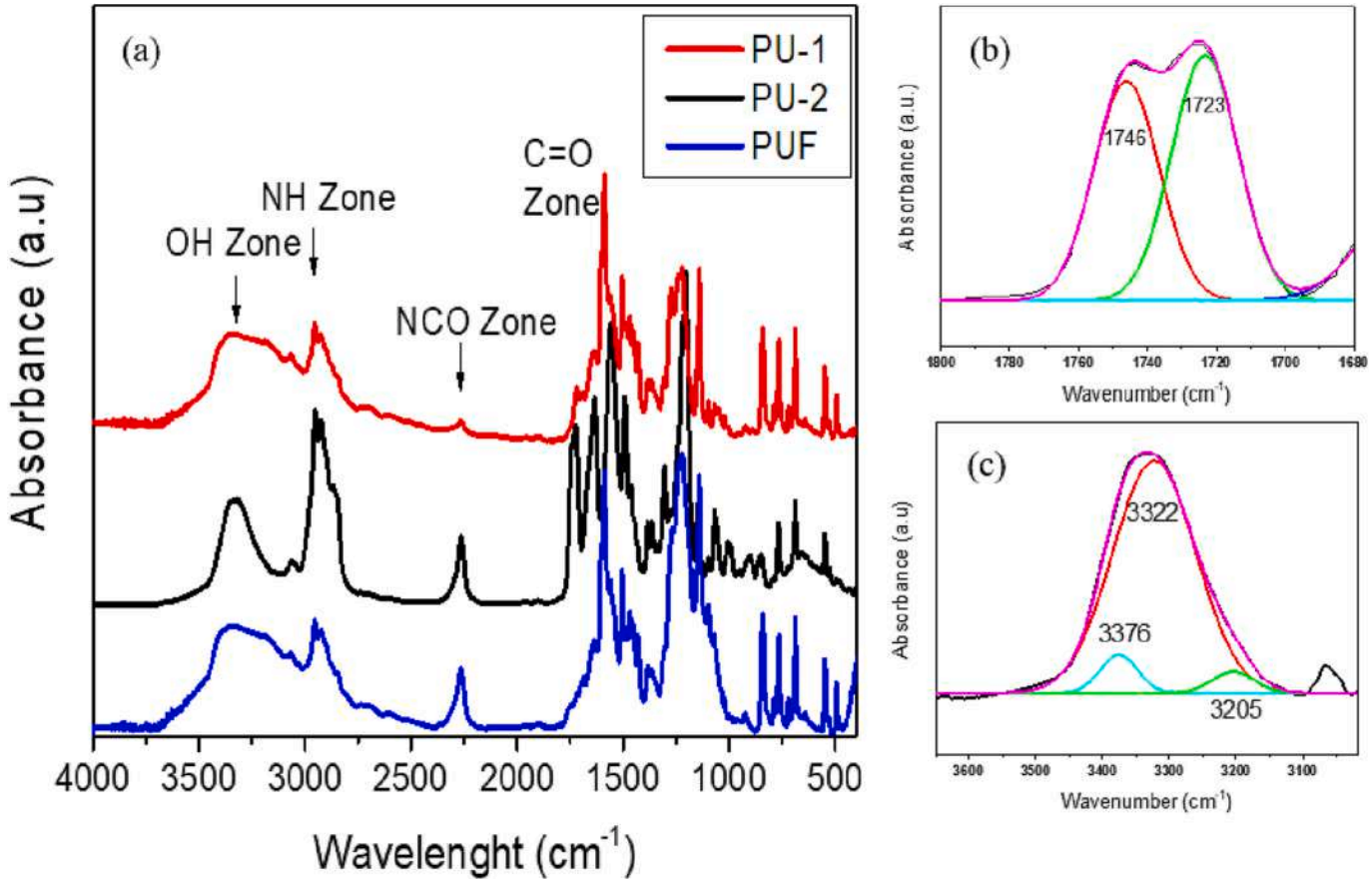


Fig. 5. a) FTIR spectra of PU precursors (prepared using the two stoichiometric relations) and PUF. (b) Carbonyl and (c) N—H stretching region.

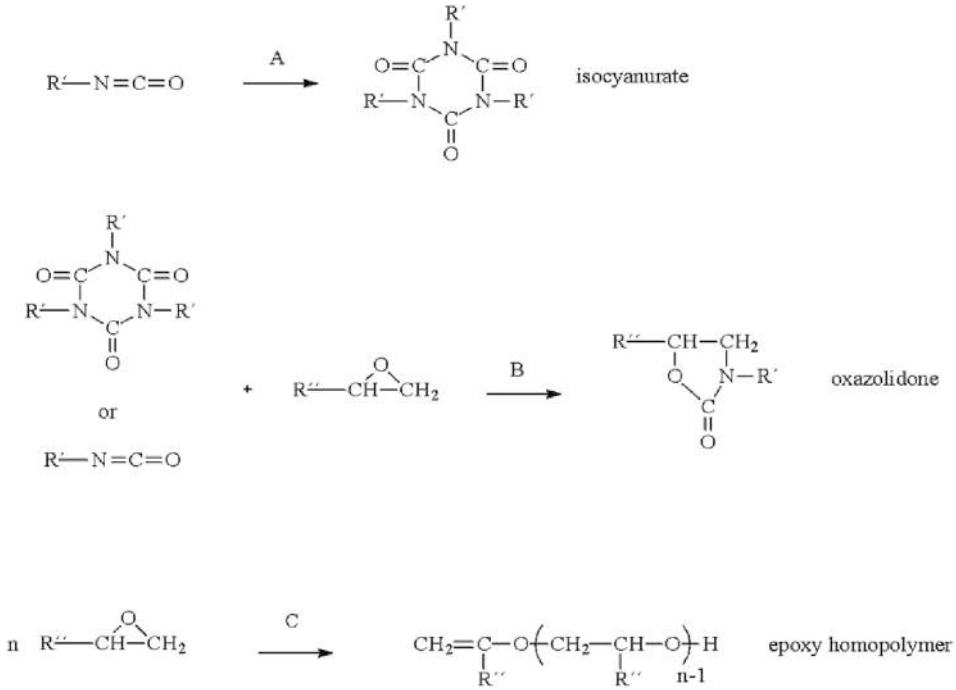


Fig. 6. Main reactions taking place in an epoxy/isocyanate/tertiary amine system.

$eq_{NCO}/eq_E = 1$, where NCO is the total NCO groups present in the PUs and IPDI. The final AZO content was 10 wt%. Two different PUs were employed, PU-1 and PUF. The used cure cycle was 1 h at 100 °C and 2 h at 180 °C, for both PUs.

As expected, high Tg polymers with no substantial differences in glass transition temperatures were achieved. Glass transition

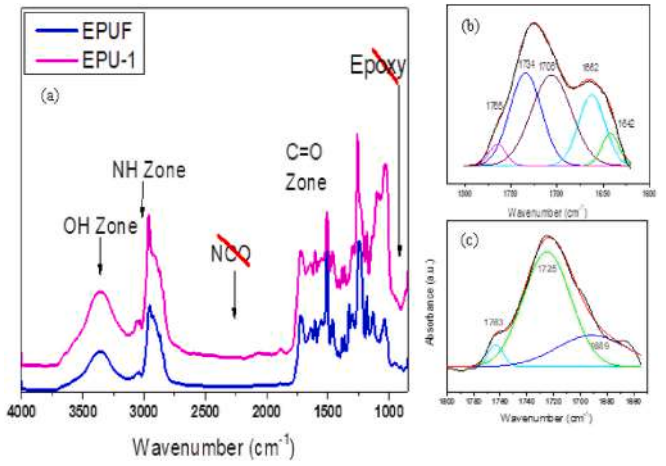


Fig. 7. (a) FTIR spectra of the two networks, EPU, and EPUF, in the mid-region. (b) Carbonyl region of EPU and (c) EPUF.

temperatures of EPU and EPUF were 126 °C and 129 °C, respectively. The high glass transition temperature would allow EPUF to be employed in a wide range of applications with extreme environmental requirements.

The chain structure of the networks was evaluated with FTIR in the mid-region. In both samples, the absence of peaks at 2263 cm^{-1} (isocyanate) and 910 cm^{-1} (epoxy) evidence the total conversion of these groups during the crosslinking reaction (Fig. 7a). In the carbonyl zone, curve fitting shows peaks around 1720 cm^{-1} and 1765 cm^{-1}, which is ascribed to isocyanurate (previously formed) and oxazolidone (product of epoxy-isocyanate reaction) presence, respectively (Fig. 7b and c).

To corroborate the covalent linkage between AZO and the polymer, samples supported on glass substrates were submerged in THF for 24 h. Then, the extracts were analyzed via SEC. The chromatograms indicated that even though some species remained soluble at full conversion, AZO was fully linked to the polymer (no free AZO was observed).

3.3. Polyurethane network properties

It is common knowledge that wettability and adhesion of interfaces depend largely on the cooperation of surface chemical composition and morphological roughness. Also, stimuli-responsive factors should be considered, reversibly changing surface chemical composition, morphological roughness, or both [30].

To evaluate the effect of light irradiation on these properties, the photoresponse was studied by analyzing changes in the advance contact angle (ACA) at different LED exposure conditions, as follows: t_0 for no exposure, i.e., the original sample; *te* for 1 h of UV light exposure, and *tr* for 48 h of recovery time at environmental light conditions after 1 h-exposure to LED. If irradiation is alternated, the polymer surface may show a reversible change in dynamic contact angles. This change could be explained by an alteration in the polarity of AZO groups due to *trans-cis* isomerization. Besides, the geometric change resulting from the isomeric transition can induce a change in the coating surface roughness contributing to wettability switching [31].

The average ACAs at t_0, *te*, and *tr* for the two samples, EPU and EPUF, are plotted in Fig. 8. On the one hand, a difference in ACA is noticed in the fluorinated sample. This is to be expected as fluorinated compounds

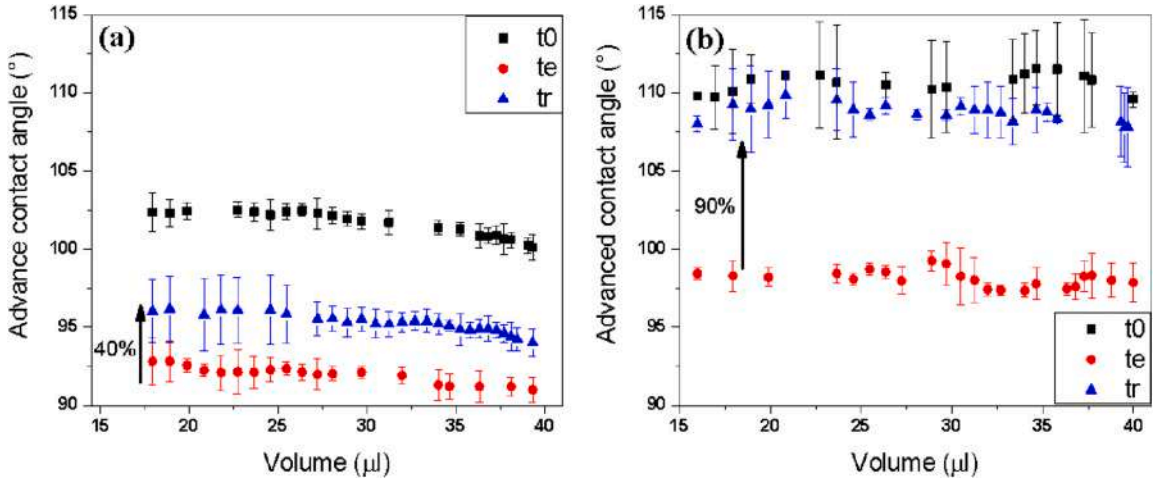


Fig. 8. Contact angles of (a) EPU and (b) EPUF networks.

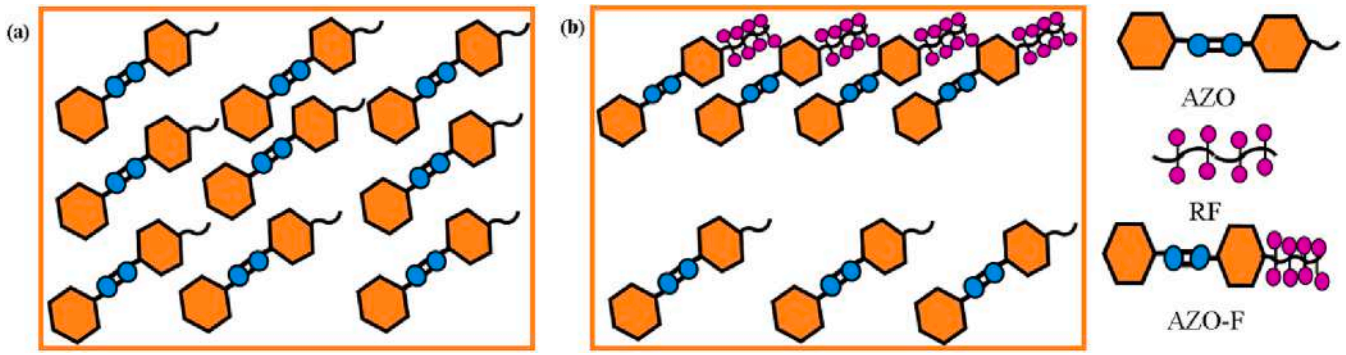


Fig. 9. Scheme of the effect of fluorine in the AZO network. (a) EPU and (b) EPUF networks.

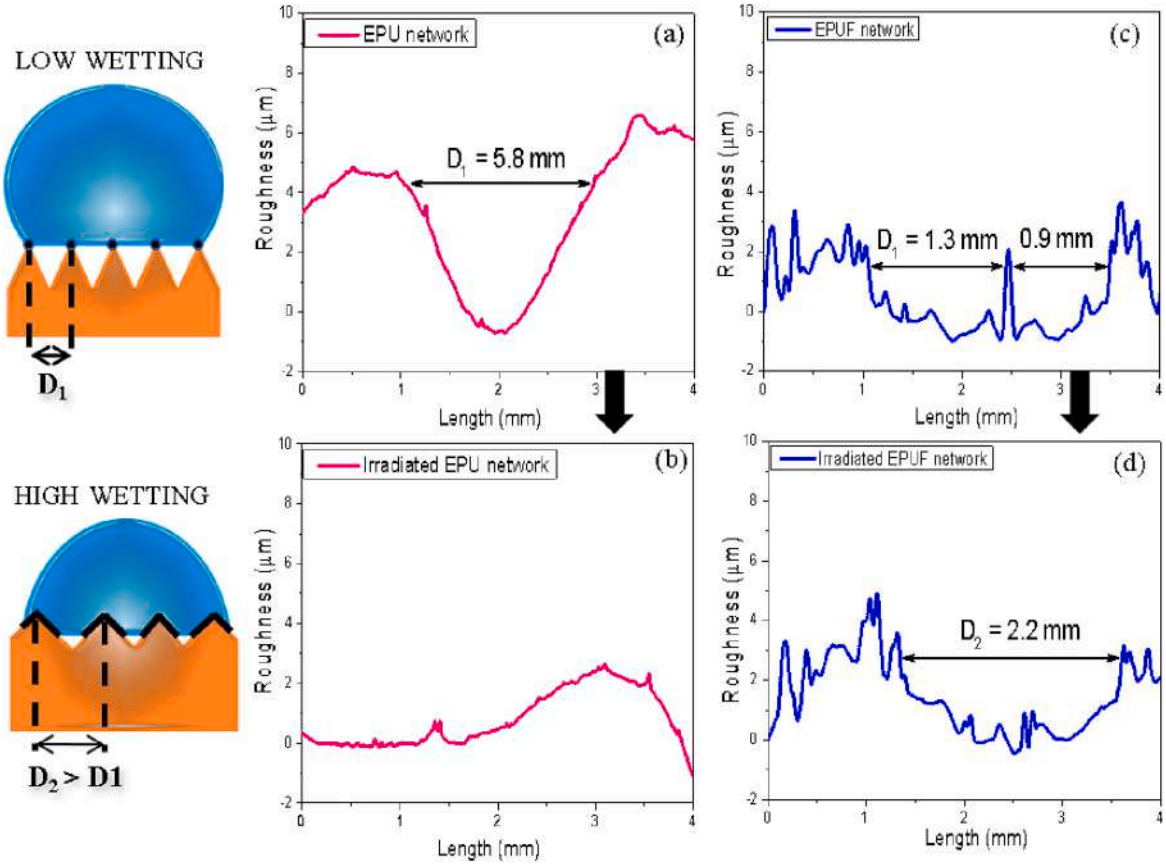


Fig. 10. Roughness of EPU (a–b) and EPUF (c–d) networks before (a–c) and after irradiation (b–d).

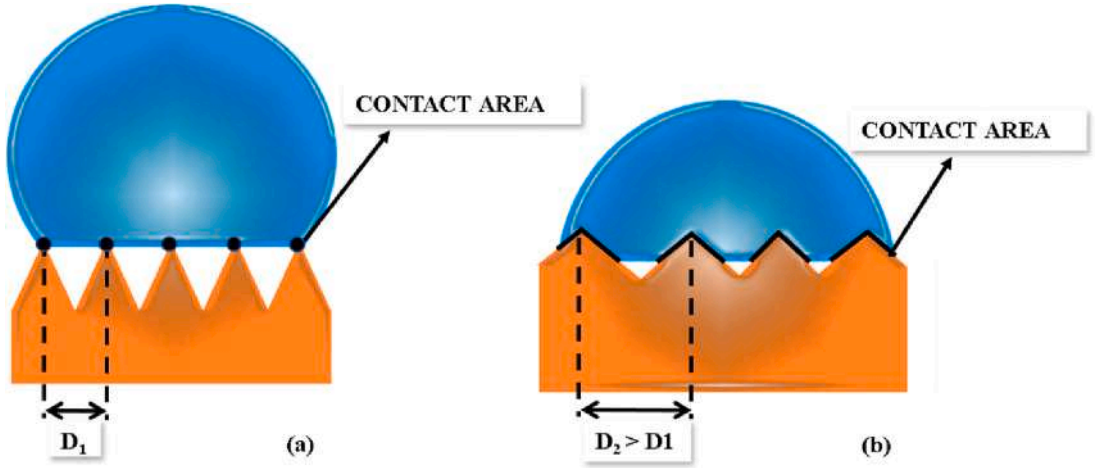


Fig. 11. Scheme of reduction in roughness and increasing of wettability before (a) and after (b) irradiation.

naturally migrate to the air-polymer interface where surface energy is reduced and thus higher ACAs are produced [32].

On the other hand, a decrease of about 10 % in ACA after 1 h of exposure to LED light was found in both samples. Finally, the recovery level was higher for the fluorinated sample during the same rest time. EPU recovered up to 40 % of ACA variation, while EPUF up to 90 %. This change may be explained by the fact that the fluorinated compounds naturally migrate to the air-polymer interface along with the bonded AZO to the interface where the coating is irradiated, increasing the isomerization effect (Fig. 9).

In addition to the chemical surface composition and chemical structure, other factors such as topography and roughness affect coating wettability. EPU and EPUF roughness were measured before and after UV–visible irradiation. Roughness decreased in the different areas of the sample. On average, roughness was reduced by 53 % and 41 % with irradiation, which is consistent with the geometric changes that occur during isomerization. This is shown in one area of the sample, as an example, for EPU and EPUF networks (Fig. 10) and explains why ACA decreases with irradiation.

Roughness reduction is observed in the decrease of pillar's number and height on the surface, accompanied by an increase in free space between them. This causes the deposited drops to go from resting on the

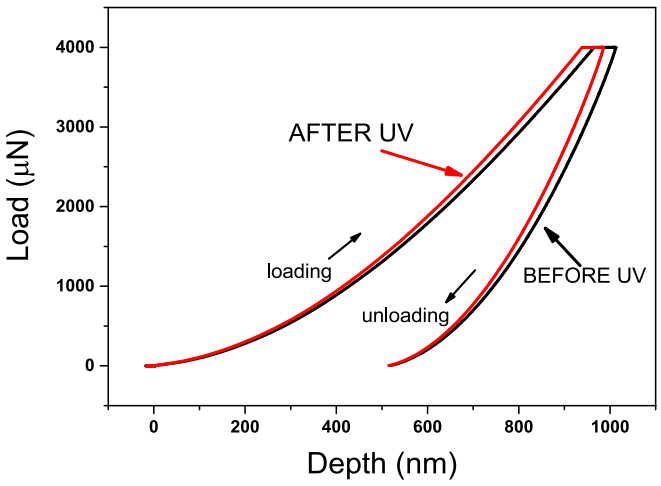


Fig. 12. Load vs. indentation depth of EPU network pre- and post-irradiation.

surface with high ACA to getting into the spaces between the pillars, increasing the contact area, wetting the surface and showing lower ACA (Fig. 11).

Nanoindentation is a widely used technique to analyze photoinduced changes in azobenzene-containing polymers. It has been applied to study their mechanical properties in more detail and to get information on alterations due to fluorine modification in its structure, reflected in hardness properties and their elastic and viscoelastic response [33]. It has been found in the literature that, upon irradiation with ultraviolet light, the plot of charge versus indentation depth is shifted to the left if compared to non-irradiated polymer films [34]. In our case, though, no significant changes were observed (EPU, Fig. 12). This may be due to the fact that the indentation depth of the plastic and elastic field that is modified by them is greater than the penetration depth of the irradiation. The irradiation intensity should be increased or the affected area decreased in order to be able to observe the influence of irradiation on the mechanical properties of these materials.

On the other hand, differences between networks were noticed. The elastic modulus of the EPU was 30 % higher than that of the EPUF, thereby showing that the non-fluorinated material was stiffer. The observed stiffness differences were expected to occur, because the fluorinated compounds in the polymer provide the chains with greater flexibility.

Both EPU and EPUF are hydrophobic by convention of ACA $> 90°$. Yet, different factors affecting the hydrophobicity can be distinguished: on the one side, fluorinated species changed hydrophobicity by lowering the system surface energy, producing higher ACA; thus EPUF displays higher ACA than EPU does. The surface roughness is quite similar for EPU and EPUF (18 % lower for EPUF). After LED irradiation, a considerable reduction in surface roughness (~50 % for EPU and ~40 % for EPUF) due to the geometric changes imparted by the cooperative motion of molecular chains during *cis-trans* isomerization induced an ACA decrease ~10 %. The lower roughness allowed water to get in contact with a larger surface area, thus wetting the coating surface more and reducing ACA. The high ACA recovery degree in the case of EPUF responds to the higher concentration of available isomers in AZO linked to the fluorinated compounds, which naturally migrate and concentrate near the free air-polymer surface. The opposite occurs with EPU, where AZO is uniformly distributed all over the coating thickness.

4. Conclusions

In the present work, novel epoxy-isocyanate networks modified with an azobenzene derivative, containing fluorinated compounds, were successfully synthesized. For this purpose, the addition of an AZO derivative allowed to control the coating hydrophobicity resulting from the *cis-trans* isomerization and its effect on the surface roughness. As a very interesting property, the resulting coatings showed high Tg.

The incorporation of fluorinated chains in these materials, increased AZO group concentration near the free surface, reducing the system surface energy and enhancing their capacity to reverse their hydrophobicity. This would allow them to be photo-controllable during many cycles and provide very useful technological applications.

CRediT authorship contribution statement

J.M. Herrera: Methodology, Formal analysis, Investigation, Writing – original draft, Visualization. **M.E. Penoff:** Conceptualization, Methodology, Validation, Resources, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration. **M.J. Galante:** Conceptualization, Methodology, Validation, Resources, Writing – original draft, Writing – review & editing, Supervision, Project administration, Funding acquisition.

Declaration of competing interest

The authors have no competing interest to declare.

Data availability

Data will be made available on request.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the National Scientific and Technical Research Council (CONICET), the Universidad Nacional de Mar del Plata (UNMdP), and the National Agency for Scientific and Technological Promotion (ANPCyT). Also, the collaboration of the expert in Nanotribology, Laura A. Fasce, and the expert in Chromophore Chemistry, Patricia A. Oyanguren.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107509.

References

[1] X. Huang, Y. Sun, S. Soh, Stimuli-responsive surfaces for tunable and reversible control of wettability, Adv. Mater. 27 (2015) 4062–4068, https://doi.org/10.1002/adma.201501578.
[2] Y. Ye, J. Huang, X. Wang, Fabrication of a self-cleaning surface via the thermosensitive copolymer brush of P(NIPAAm-PEGMA), ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 22128–22136, https://doi.org/10.1021/acsami.5b07336.
[3] Pierre Marcasuzaa, CO2-Driven reversible wettability in a reactive hierarchically patterned bio-inspired honeycomb film - Polymer Chemistry (RSC Publishing). https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/PY/C9PY00488B, 2019. (Accessed 16 November 2022).
[4] Hongyao Yin, CO2-Triggered ON/OFF Wettability Switching on Bioinspired Polylactic Acid Porous Films for Controllable Bioadhesion | Biomacromolecules, 2021. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.biomac.1c00134. (Accessed 16 November 2022).
[5] P. Marcasuzaa, M. Save, P. Gérard, L. Billon, When a pH-triggered nanopatterned shape transition drives the wettability of a hierarchically self-organized film: a bio-inspired effect of “sea anemone”, J. Colloid Interface Sci. 581 (2021) 96–101, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.130.
[6] M.D. Manrique-Juárez, S. Rat, L. Salmon, G. Molnár, C.M. Quintero, L. Nicu, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, Switchable molecule-based materials for micro- and nanoscale actuating applications: achievements and prospects, Coord. Chem. Rev. 308 (2016) 395–408, https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.04.005.
[7] Pengbo Wan, Tuning surface wettability through photocontrolled reversible molecular shuttle - Chemical Communications (RSC Publishing). https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2008/cc/b811729b, 2008. (Accessed 16 November 2022).
[8] T. Wei, W. Zhan, Q. Yu, H. Chen, Smart biointerface with photoswitched functions between bactericidal activity and bacteria-releasing ability, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 25767–25774, https://doi.org/10.1021/acsami.7b06483.

[9] W. Zhan, T. Wei, L. Cao, C. Hu, Y. Qu, Q. Yu, H. Chen, Supramolecular platform with switchable multivalent affinity: photo-reversible capture and release of bacteria, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 3505–3513, https://doi.org/10.1021/acsami.6b15446.
[10] Kunihiroichimura, Polarization photochromsm of polymer thin films and its applications, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 298 (1997) 221–226, https://doi.org/10.1080/10587259708036164.
[11] T. Manaka, D. Taguchi, D. Nakamura, H. Higa, M. Iwamoto, Orientation of liquid crystal molecules on command surface LB monolayer studied by the surface potential and SHG technique, Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp. 257–258 (2005) 319–323, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.022.
[12] I. Willner, V. Pardo-Yissar, E. Katz, K.T. Ranjit, A photoactivated 'molecular train' for optoelectronic applications: light-stimulated translocation of a β-cyclodextrin receptor within a stoppered azobenzene-alkyl chain supramolecular monolayer assembly on a Au-electrode, J. Electroanal. Chem. 497 (2001) 172–177, https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00455-1.
[13] F. Chaput, D. Riehl, Y. Levy, J.P. Boilot, Azo oxide gels for optical storage, Chem. Mater. 5 (1993) 589–591, https://doi.org/10.1021/cm00029a001.
[14] A. Natansohn, P. Rochon, Photoinduced motions in azo-containing polymers, Chem. Rev. 102 (2002) 4139–4176, https://doi.org/10.1021/cr970155y.
[15] G. Möller, M. Harke, H. Motschmann, D. Prescher, Controlling microdroplet formation by light, Langmuir 14 (1998) 4955–4957, https://doi.org/10.1021/la980400o.
[16] K. Ishihara, A. Okazaki, N. Negishi, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka, Y. Sakurai, Photo-induced change in wettability and binding ability of azoaromatic polymers, J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 239–245, https://doi.org/10.1002/app.1982.070270125.
[17] N. Sarkar, S. Bhattacharjee, S. Sivaram, Surface functionalization of poly(ethylene) with succinic anhydride: preparation, modification, and characterization, Langmuir 13 (1997) 4142–4149, https://doi.org/10.1021/la9610664.
[18] B. Stiller, P. Karageorgiev, Th. Jüngling, D. Prescher, Th. Zetzsche, R. Dietel, G. Knochenhauer, L. Brehmer, Optically induced switching of azobenzene containing self assembling monolayers investigated by kelvin probe and scanning force microscopy, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 355 (2001) 401–411, https://doi.org/10.1080/10587250108023673.
[19] C. Radüge, G. Papastavrou, D.G. Kurth, H. Motschmann, Controlling wettability by light: illuminating the molecular mechanism, Eur. Phys. J. E. 10 (2003) 103–114, https://doi.org/10.1140/epje/e2003-00015-0.
[20] C.-S. Chuang, J.-A. Cheng, Y.-J. Huang, H.-F. Chang, F.-C. Chen, H.-P.D. Shieh, Organic thin-film transistors with color filtering functional gate insulators, Appl. Phys. Lett. 93 (2008), 053305, https://doi.org/10.1063/1.2966365.
[21] G. Alessandrini, M. Aglietto, V. Castelvetro, F. Ciardelli, R. Peruzzi, L. Toniolo, Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone, J. Appl. Polym. Sci. 76 (2000) 962–977, https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000509)76:6<962::AID-APP24>3.0.CO;2-Z.
[22] Y. Katano, H. Tomono, T. Nakajima, Surface property of polymer films with fluoroalkyl side chains, Macromolecules 27 (1994) 2342–2344, https://doi.org/10.1021/ma00086a060.
[23] F. Roussel, S. Saidi, F. Guittard, S. Geribaldi, Thermophysical properties of fluorinated acrylate homopolymers: mixing and phase separation, Eur. Phys. J. E. 8 (2002) 283–288, https://doi.org/10.1140/epje/i2002-10014-4.
[24] S. Saïdi, F. Guittard, C. Guimon, S. Géribaldi, Low surface energy perfluorooctyalkyl acrylate copolymers for surface modification of PET, Macromol. Chem. Phys. 206 (2005) 1098–1105, https://doi.org/10.1002/macp.200500015.
[25] D. Zhou, H. Teng, K. Koike, Y. Koike, Y. Okamoto, Copolymers of methyl methacrylate and fluoroalkyl methacrylates: effects of fluoroalkyl groups on the thermal and optical properties of the copolymers, J. Polym. Sci. Part Polym. Chem. 46 (2008) 4748–4755, https://doi.org/10.1002/pola.22808.
[26] H.S. Lim, J.T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, Photoreversibly switchable superhydrophobic surface with erasable and rewritable pattern, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 14458–14459, https://doi.org/10.1021/ja0655901.
[27] C.B. Kim, J.C. Wistrom, H. Ha, S.X. Zhou, R. Katsumata, A.R. Jones, D.W. Janes, K. M. Miller, C.J. Ellison, Marangoni instability driven surface relief grating in an azobenzene-containing polymer film, Macromolecules 49 (2016) 7069–7076, https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01848.
[28] H. Mori, C. Sada, T. Konno, K. Yonetake, Synthesis and characterization of low-refractive-index fluorinated silsesquioxane-based hybrids, Polymer 52 (2011) 5452–5463, https://doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.047.
[29] M.J. Galante, R.J.J. Williams, Polymer networks based on the diepoxide–diisocyanate reaction catalyzed by tertiary amines, J. Appl. Polym. Sci. 55 (1995) 89–98, https://doi.org/10.1002/app.1995.070550109.
[30] C. Li, Y. Zhang, J. Ju, F. Cheng, M. Liu, L. Jiang, Y. Yu, In situ fully light-driven switching of superhydrophobic adhesion, Adv. Funct. Mater. 22 (2012) 760–763, https://doi.org/10.1002/adfm.201101922.
[31] W.-C. Xu, S. Sun, S. Wu, Photoinduced reversible solid-to-liquid transitions for photoswitchable materials, Angew. Chem. Int. Ed. 58 (2019) 9712–9740, https://doi.org/10.1002/anie.201814441.
[32] L.A. Miccio, J. Otegui, M.E. Penoff, P.E. Montemartini, G.A. Schwartz, Fluorinated networks dynamics studied by means of broadband dielectric spectroscopy, J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015), https://doi.org/10.1002/app.42690.
[33] D.G. Nuñez, D. Fasce, M.J. Galante, P.A. Oyanguren, Photo-induced changes in azobenzene-containing soft materials, Opt. Mater. 115 (2021), 111032, https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111032.
[34] M. Moniruzzaman, P. Zioupos, G.F. Fernando, Investigation of reversible photo-mechanical properties of azobenzene-based polymer films by nanoindentation, Scr. Mater. 54 (2006) 257–261, https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.025.

Progress in Organic Coatings 215 (2026) 110070

Contents lists available at ScienceDirect

Progress in Organic Coatings

journal homepage: www.elsevier.com/locate/porgcoat

Synergic thermal and light responsive self-healing smart coatings: A combination of dynamic transesterification reactions with azobenzene isomerization

J.M. Herrera [a,*], U.M. Casado [b], M.J. Galante [a], F.I. Altuna [a,*], M.E. Penoff [c]

[a] Nanostructured Polymers Group (POLNANO), Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), National Research Council (CONICET), Colón 10850, 7600, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina
[b] Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), National Research Council (CONICET), Colón 10850, 7600, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina
[c] Thermosetting Composites Group (CET) Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), National Research Council (CONICET), Colón 10850, 7600, Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

ARTICLE INFO

Keywords:
Covalent adaptative networks
Cis-trans isomerization
Vitrimers
Intelligent coatings
Photo-induced healing
Hydroxyesters

ABSTRACT

This study introduces a novel self-healing vitrimer material (AZO-HEV) prepared by covalently incorporating azobenzene moieties into an hydroxyester vitrimer network (HEV) which was obtained by the reaction between epoxy groups with glutaric acid (GA), to enable both thermal and light-induced repair. Structural characterization, including size exclusion chromatography (SEC), swelling, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy and UV–visible spectroscopy, confirmed the successful preparation of highly crosslinked networks and verified the covalent incorporation of 4-(phenylazo)phenol (AZO) into the polymer matrix with minimal free AZO remaining. Dynamic mechanical analysis (DMA) further showed that AZO-HEV relaxes significantly faster than HEV, indicating enhanced chain reconfiguration. Both materials, HEV and AZO-HEV, exhibit shape memory properties and thermal induced partial recovery upon relaxation.

The functionalized material, AZO-HEV, demonstrated a dual-mechanism healing capability that surpassed the limitations of the parent HEV. While HEV could only achieve modest thermal recovery at high temperatures, AZO-HEV leveraged the azobenzene units' rapid *cis-trans* isomerization to induce long-range segmental mobility. This resulted in a 50% light-induced recovery and up to 65% thermal healing.

AZO-HEV achieved its maximum recovery of 80% through the synergistic effect of light and moderate temperature (100 °C). It was determined that temperature is a decisive parameter, as excessive heat interferes with the light-healing mechanism, dramatically reducing recovery below 30%. The difference in damage response was also noted: AZO-HEV showed plastic deformation against the brittle fracture of HEV, indicating a fundamental shift in mechanical behavior.

These findings confirm that the strategic integration of AZO enables a highly efficient, externally controlled self-healing system, capable of complex molecular-level spatial reconfiguration through light, heat, or a synergistic combination.

1. Introduction

The field of polymeric coatings is undergoing a transformative revolution, with these materials now serving as a pivotal frontier in advanced surface protection against chemical, mechanical, and environmental degradation. These materials have frequently been engineered to impart functionalities, such as transparency, hydrophobicity, thermal or corrosion resistance and combinations of those [1]. Thermosets are a cornerstone of the modern plastics industry, accounting for one fifth of global polymer production with an annual output exceeding 65 megatons [2]. Their highly crosslinked structure makes them an ideal matrix for intelligent coatings, providing a durable backbone to incorporate functionalities like dynamic bonds for self-healing [3] or chromophores for stimuli responsive features. While functional coatings are defined by their passive, inherent attributes (such as corrosion resistance), smart coatings are distinguished by their

* Corresponding authors.
E-mail addresses: jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar (J.M. Herrera), faltuna@fi.mdp.edu.ar (F.I. Altuna).

https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2026.110070
Received 17 October 2025; Received in revised form 26 January 2026; Accepted 21 February 2026
Available online 27 February 2026
0300-9440/© 2026 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

ability to exhibit an active and dynamic response to an external stimulus [4,5]. In recent years, the incorporation of dynamic covalent bonds into polymer matrices has enabled the development of vitrimeric coatings. Vitrimeric materials, characterized by their unique ability to undergo dynamic covalent bond exchanges, present significant innovations in the realm of polymer science [6,7]. These materials are capable of combining the robust chemical and dimensional stability of a thermoset with the reconfigurability characteristic of vitrimers. Consequently, vitrimeric thin films have been reported to exhibit properties such as autonomic surface scratch repair, thermal welding, and recyclability [8,9]. This represents a monumental leap for product life extension and a pivotal stride towards industrial sustainability [10].

Among various formulations, epoxy-based vitrimers produced through epoxy-acid or epoxy-anhydride reactions have gained attention due to their enhanced mechanical properties and reprocessability [11]. At elevated temperatures, the dynamic transesterification reaction (DTEs) occurring between hydroxyl and ester moieties facilitates a reconstruction of the polymer network, leading to the viscous deformation of cured materials. This class of materials is synthesized from the reaction between epoxy resins and carboxylic acids or anhydrides, typically employing catalysts such as metal salts [12,13], bases [14], fluorine [15], among others, which facilitates the exchange reactions critical for the maintenance of their vitrimer behavior. The efficacy of stannous octoate in promoting the transesterification process underscores the importance of catalyst choice [16,17] in defining the properties of these materials during curing and subsequent applications. Moreover, by fine-tuning the stoichiometry of the epoxy to acid ratio, researchers have demonstrated that it is possible to tailor the physical and structural properties of the resulting vitrimers. A balance between the concentrations of epoxy and carboxylic components promotes the formation of β-hydroxyl esters that are crucial for effective transesterification and facilitates a desirable combination of rigidity and malleability within the final polymer [18,19]. This responsiveness to composition and environmental stimuli serves as a foundational aspect of developing advanced materials that are not only durable but also recyclable and repairable —key qualities that align with sustainable materials science initiatives.

The DTEs can be indirectly evaluated through stress relaxation measurements, which quantify the decay of internal stress over time under a constant deformation [20]. While stress relaxation is a well-documented phenomenon in linear polymers, where it is primarily attributed to segmental motion, its behavior in conventional crosslinked polymers is notably limited due to their permanent crosslinks. Stress relaxation mechanisms in thermosets involve primarily physical interactions such as hydrogen bonding and chain entanglement, and are strongly influenced by the crosslinking density and free volume [21,22]. A polymer with a greater number of physical interactions, a lower crosslinking density, and a higher free volume generally demonstrates a faster relaxation rate and can reach a lower residual stress. Nevertheless, permanently crosslinked polymers only permit slow and difficult-to-control relaxation, insufficient for providing the significant viscous flow necessary for effective repair and reprocessing. In stark contrast, the pronounced stress relaxation observed in vitrimers is primarily a result of the DTEs-driven network reorganization, which efficiently releases internal stress and enables the material's viscoelastic behavior [23].

The convergence of vitrimeric coatings and azobenzene chromophores offers the unique opportunity to design smart surfaces with dual self-healing capabilities, activated by both heat and light. In the field of autonomic repair, significant progress has been made in developing polymeric systems that harness both light and thermal stimuli [24] to achieve dual-healing capabilities. While examples of polymeric materials exhibiting thermal and light-activated self-healing exist, they remain limited. In these materials, light functions as a spatiotemporal stimulus, either by inducing localized molecular mobility through photo-isomerization [25] or by triggering dynamic reactions via photothermal conversion within the irradiated region [26–28].

Photoisomerization is a reversible process where a molecule's shape changes after absorbing a photon. In azobenzene chromophores, this is driven by key molecular transformations like *trans-cis* conversion and an open-closed ring transition. When these light-responsive molecules are embedded in a polymer, this molecular-level movement induces a bulk photomechanical response, causing the entire material to physically deform, which is a proper mechanism for self-repair [29]. The lower energy *trans* isomer is the preferred form at cold temperatures and in the absence of light. Specific wavelengths of light can excite a *trans* molecule, converting it to the *cis* state. The *cis* isomer can then either spontaneously return to the *trans* state through a non-radiative process, or its conversion back can be triggered by absorbing a different photon [30]. The photomechanical stress generated in a material is directly driven by the intensity of the pump light. Following the light's activation, this stress response develops exponentially over time.

Concurrently, thermal energy facilitates macroscopic reconfiguration and network repair through reversible crosslinking or enhanced diffusive mobility. Prominent examples of such materials include liquid crystalline elastomers with dynamic disulfide bonds, which have demonstrated notable self-healing, shape memory, and actuator responses [31] or liquid crystalline epoxy networks incorporating azobenzene and exchangeable ester bonds demonstrating photomechanical, shape memory, and self-healing properties [32]. Furthermore, azobenzene-crosslinked polymers have been engineered to exhibit microcrack repair under ultraviolet irradiation [33,34].

These precedents demonstrate that the combination of light and thermal stimuli can be an effective strategy to impart materials with dual self-regeneration, and azobenzene chromophores represent a particularly versatile tool for this purpose [35]. Together, these insights into the chemistry and application of epoxy-based vitrimers synthesized through DTEs with catalyst assistance and enriched with photo-responsive chromophores reflect a critical advancement in polymer technology, signaling a move towards smarter, responsive materials with implications across multiple industries.

Despite the actual progress, the implementation of this concept in vitrimeric coatings remains incipient, underscoring the relevance of developing thin films with both heat- and light-activated repair capabilities. The specific incorporation of 4-(phenylazo)phenol (AZO) units into epoxy-acid vitrimer networks remains a significant research gap. This fact stresses the novelty and potential of investigating this particular type of photo-responsive and thermo-reversible polymeric system.

In this work, we present the creation of a self-healing network responsive to both light and temperature. A key synthetic step involved developing a novel azobenzene acid precursor which was subsequently linked covalently to a hydroxyester vitrimer matrix. Beyond its inherent shape memory capabilities, the healing response of the material—in both bulk and thin film forms—was systematically verified under the independent and combined action of light and thermal stimuli.

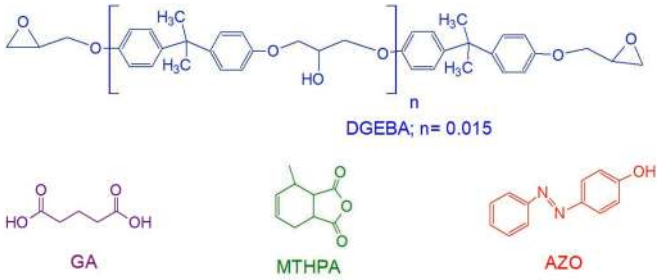
2. Materials and methods

2.1. Materials

Reactants for the vitrimeric formulations were an epoxy resin, diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA, DER 332, Aldrich), with an epoxy equivalent weight of 174 g eq^{-1}, glutaric acid (GA, Aldrich, 99%) and stannous octoate ($Sn(Oct)_2$, Aldrich, 92.5–100.0%) as the catalyst. The light-responsive moiety was covalently incorporated by reacting 4-phenylazophenol (AZO, Aldrich, 98%) with methyltetrahydrophthalic anhydride (MTHPA, DICURE 319, Novarchem S.A.). Chemical structures can be seen in Scheme 1.

2.2. Synthesis of hydroxyester vitrimer (HEV) network

The synthesis of the hydroxyester vitrimers was carried out through



Scheme 1. Chemical structures of the reactants for vitrimer synthesis.

epoxy-acid reaction by mixing DGEBA with glutaric acid (GA) at a stoichiometric ratio of r = acid eq / epoxy eq = 1. $Sn(Oct)_2$ was incorporated into the mixture as the catalyst at a concentration of 2.5 mol% per acid equivalent. The mixture was then subjected to a two-stage curing process: an initial cure at 140 °C for 2 h, followed by a post-cure at 180 °C for additional 2 h. Under these conditions, both the formation of hydroxyesters and the dynamic transesterification reactions occur, leading to a crosslinked structure as depicted in Scheme 2.

2.3. Synthesis of azo-modified vitrimers (AZO-HEV)

To incorporate azobenzene units into the polymer network, the synthesis was carried out in two main steps. First, an azobenzene-acid (AZO-Ac) precursor was synthesized from the reaction between AZO and MTHPA. This reaction was performed at a stoichiometric ratio r = (anhydride eq / OH eq) = 1, using an amount of AZO equivalent to 5 wt % with respect to the total vitrimer mass. The reactants were initially mixed at 100 °C, and the reaction was then left to proceed at 140 °C for 6 h, yielding the functionalized AZO-Ac precursor.

In the second stage, this AZO-Ac precursor reacted with DGEBA and GA following the procedure previously described for the HEV. In this case, the total equivalents of epoxy groups were calculated to react with the combined equivalents of both the AZO-Ac and the GA (see Scheme 3).

2.4. Sample preparation

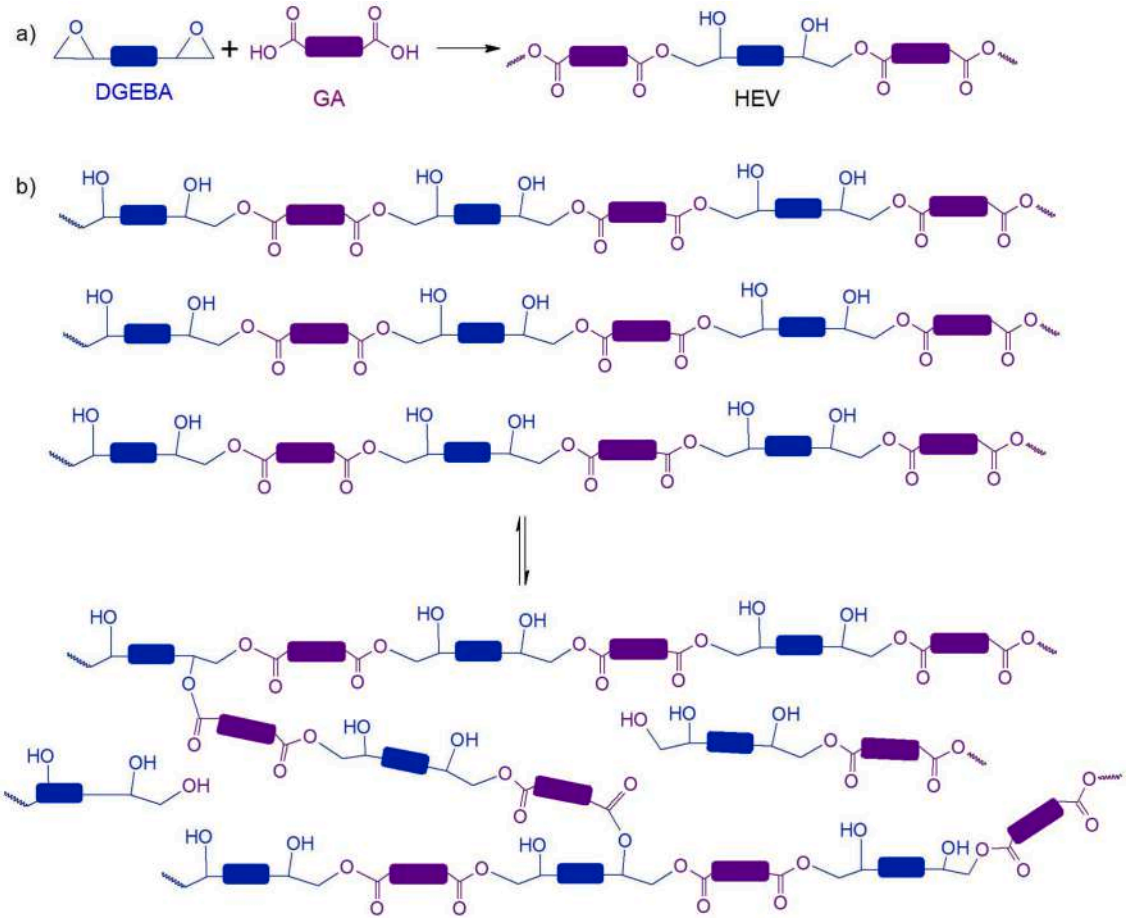
HEV and AZO-HEV bulk samples were obtained by curing the reactive mixture in open aluminum and silicone molds in an isothermal, convective oven under the temperature and duration described previously. Coatings of 3.6 μm were prepared on both glass slides and aluminum substrates using the spin-coating technique. The reactive mixture was employed in 50 *v*/v % tetrahydrofuran (THF) solution and applied using a Laurell WS-400E-6NPP-lite single-wafer spin processor. The standard spin cycle was programmed to operate at 5000 rpm for 60 s. Samples were cured using the corresponding cycle detailed above.

2.5. Characterization techniques

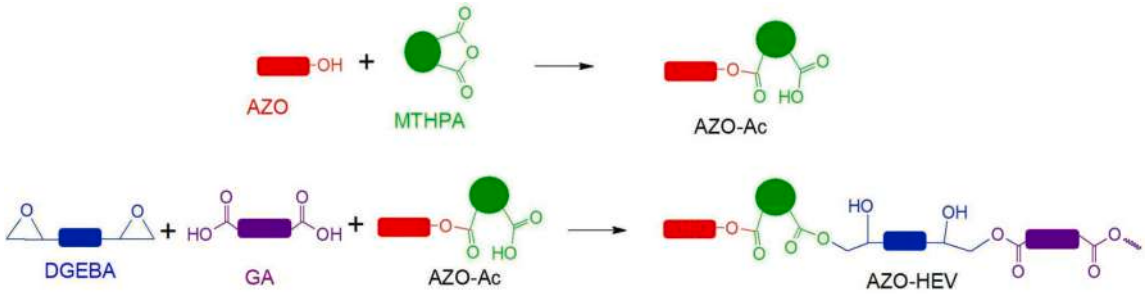
2.5.1. Spectroscopic and thermal techniques

Infrared spectra in the mid-IR range (400–4000 cm^{-1}) were obtained using a FT-IR Nicolet 6700 Thermo Scientific, with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans, in the attenuated total reflectance mode (ATR).

UV–visible (UV–vis) spectra were recorded on an Agilent 8453 UV–visible spectrophotometer. For this purpose, samples were diluted in



Scheme 2. a) Direct reaction between epoxy and carboxylic acid to obtain β-hydroxyester links (the DGEBA structure is shown in a simplified form with $n = 0$ to improve visualization) and b) dynamic reversible reactions between hydroxyl and ester bonds to generate crosslinks.



Scheme 3. Incorporation of azo moieties into the HEV through the reaction of AZO with MTHPA in a first step (top) to obtain the AZO-Ac precursor, and the AZO-Ac reaction with DGEBA and GA in a second step (bottom) to form AZO-HEV.

THF and placed in quartz square-shaped cuvettes.

Differential scanning calorimetry (DSC) was performed using a Pyris 1 Perkin – Elmer device under N_2 atmosphere. Thermal transitions of the polymers were recorded from the thermograms with exothermic heat flow in the upward positive axis direction. The glass transitions were determined as the onset of the change in specific heat in heating scans at 10 °C·min^{-1}.

2.5.2. Chromatographic, mechanical and complementary techniques

Size exclusion chromatography (SEC) was used to follow the molar mass distribution changes of the obtained oligomers. A Knauer chromatograph was used which was equipped with a separate sample injection camera, HPLC pump (K-501, Knauer) and two columns packed with styrene-divinylbenzene 5 lm copolymer particles (Phenomenex Phenogel 50, Waters Styragel HR1, – nominal pore sizes of 50 Å, 100 Å). The detector registered a refractive index signal (RI detector K-2301 Knauer). The mobile phase was THF with an elution rate of 0.35 mL·min^{-1}. All the scans were performed at room temperature.

The dynamic-mechanical tests were performed on a TA DMA Q800 analyzer, in 3-point bending geometry with a 20 mm span, with samples 2 mm thick and 8 mm wide on average, in a nitrogen atmosphere. The dynamic-mechanical analysis (DMA) was performed at a heating rate of 5 °C·min^{-1}, from 20 °C to 130 °C, applying 0.1% strain at 1 Hz.

Relaxation tests were performed at a 1% strain (strain in the linear viscoelastic range, obtained from a deformation test at 140 °C, a lower temperature than any used subsequently), at constant temperatures: 160 °C, 180 °C, and 200 °C.

Structural and solubility properties were studied by gel fraction and swelling percentage determination in HEV and AZO-HEV. A portion of the samples was placed in tared vials containing a pre-measured amount of dimethylformamide (DMF). The samples were left undisturbed for one week, after which they were removed and dried for five days until a constant mass was achieved.

2.5.3. Light-induced self-healing

Scratches were performed on the solid specimens's and coating's surfaces by applying pressure with a needle. Damaged samples were placed under a 365 nm LED lamp with an irradiance of 1.7 mW·cm^{-2}. To confirm that the sample temperature did not increase significantly during the test, the LED was placed at various distances, and the temperature was measured with a thermal camera. A distance and corresponding irradiance were selected to maintain the sample temperature within a safe margin below its Tg (specifically, at 30 °C). This ensured that the self-healing was solely due to photoisomerization and the consequent mass transport intrinsic to the sample, and not a result of transesterification caused by heating.

Subsequent experiments involved the simultaneous application of thermal and light stimuli to the scratched specimens. The light irradiation procedure was identical to that previously described, while the samples were heated using a controlled hot plate set at 100 °C or 160 °C. The entire system was enclosed to ensure proper thermal insulation and mitigate heat losses. Nevertheless, differences in the heat transport mechanisms resulted in unavoidable variations in the internal temperature profiles of the samples.

2.5.4. Surface characterization

Coating roughness was measured via profilometry using a KLA Tencor Alpha Step D-100 device at a scanning speed of 0.15 mm·s^{-1}. From the profiler's readings, surface roughness was calculated using the bundled software.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of AZO-Ac

The reaction between MTHPA and AZO was monitored by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The anhydride group is characterized by two distinct, strong absorption bands due to the C═O stretching vibrations. This dual-peak signal is the primary identifier for anhydrides: ν_{as} ~ 1820–1860 cm^{-1}; ν_s ~ 1750–1790 cm^{-1}. At initial time $t = 0$, characteristic anhydride peaks were observed at 1775 cm^{-1} and 1860 cm^{-1}. These peaks decreased over the reaction time, while a new peak corresponding to a carboxylic acid was formed at 1705 cm^{-1}. After 6 h of reaction, no further change was observed in the anhydride peaks, indicating the reaction was completed, as depicted in Fig. 1. It is also evident that a signal around ~1750 cm^{-1} assigned to the ester C═O stretching, appeared in the region where the anhydride asymmetrical stretching was previously observed.

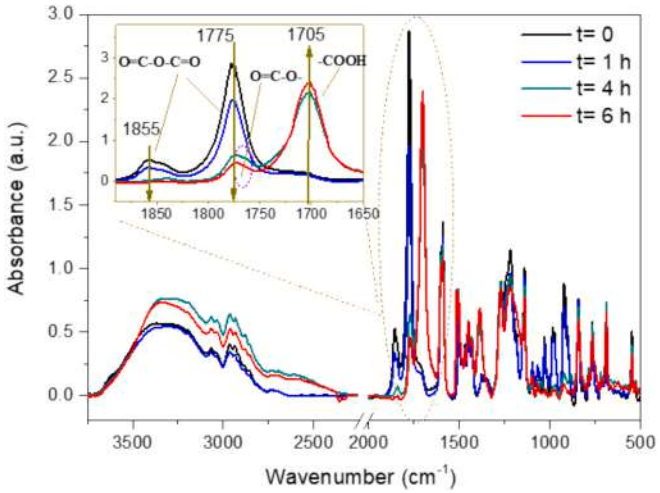


Fig. 1. FTIR spectra of the reactants MTHPA and AZO and their reaction products over time. Reaction temperature: 140 °C. Inset: amplification of relevant signals.

3.2. Characterization of the HEV and AZO-HEV

3.2.1. FTIR spectra

The formation of the hydroxyester vitrimer was confirmed by observing the FTIR spectra of both the AZO-Ac and the final product, AZO-HEV in the mid-infrared (MIR) region. The progression of the reaction was evident as both the characteristic carboxylic acid peak at 1705 cm^{-1} and the epoxy peak at 915 cm^{-1} disappeared. Concurrently, a new strong, sharp peak at 1730 cm^{-1} appeared, in correspondence to the C═O stretching of the ester linkage, marking the completion of the epoxy-acid reaction. Signals can be observed in Fig. 2.

Time-dependent spectra were collected up to 48 h to confirm the completion of the reaction (see Fig. S1 in the Supporting Information).

With the purpose of confirming the covalent incorporation of AZO-Ac into the HEV, an extraction with organic solvent was performed. An AZO-HEV sample was placed in a vial containing THF and submerged for 3 days, after which a yellow coloration was observed in the supernatant (extract). The absorbance was measured via spectroscopy (UV–vis). The resulting spectrum, shown in Fig. S2, was compared to the spectrum of a pure AZO solution. This analysis confirmed that some amount of free AZO or low molecular weight azobenzene compounds were present within the vitrimer and was extracted upon being submerged in THF. However, a significant fraction of the AZO remained within the gel, giving an indication that it is effectively covalently bonded to the network.

3.2.2. SEC analysis and gel fraction measurements

The AZO-Ac was dissolved in THF for SEC analysis. The resulting chromatogram displayed a main peak with a retention time of 18.5 min that was coincident with that of pure AZO (red curve vs. black curve, Fig. 3), verifying the presence of free AZO.

Subsequently, the THF extracts from both the HEV and AZO-HEV samples were also analyzed, revealing similar chromatograms (pink and blue curves, Fig. 3). The AZO-HEV extract showed a small peak related to free AZO at 18.6 min, which corroborated the previous UV–vis analysis and the observed yellow coloration. However, when comparing the peak ratio of the cured vitrimer to that of the AZO-Ac, the proportion of free AZO was not significant revealing a neglectable unlinked AZO amount. Therefore, it is correct to conclude that the free AZO in the precursor was consumed during the formation of the vitrimers, becoming ultimately chemically bonded to the network.

The HEV chromatograph shows several peaks, corresponding to soluble species that are formed in the same process that gives place to the crosslinks between the polymer chains (as depicted in Scheme 2b). A

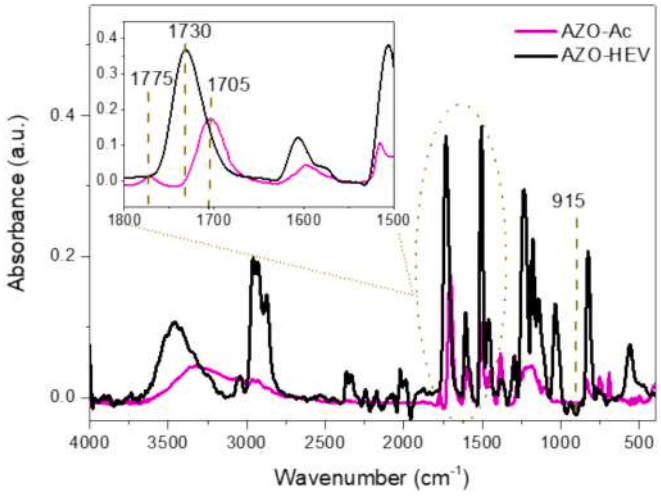


Fig. 2. FTIR spectra of the AZO-Ac and AZO-HEV. The inset is an amplification of the region ~1500–1800 cm^{-1}.

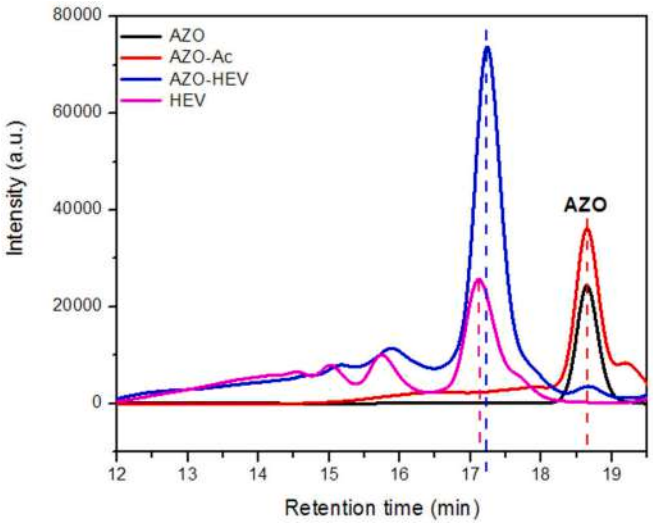


Fig. 3. SEC chromatogram of AZO, AZO-AC and the products HEV and AZO-HEV. THF was used as the solvent.

comparison between AZO-HEV and HEV chromatographs shows that, other than the mentioned free AZO molecules in the AZO-HEV sample, the weight distribution of soluble species for both polymers is very similar, with all the peaks of AZO-HEV shifted to slightly higher retention times than the corresponding ones for HEV. This might be ascribed to the use of the mono-functional AZO-Ac precursor in the former, which leads to a reduction in the size of the soluble species, but it is also likely that this finding is due to the different interactions that the AZO moieties can have towards the stationary phase.

Gel fraction and swelling percentage are complementary parameters used to evaluate the degree of crosslinking and network density in vitrimers. Results are summarized in Table 1.

The gel fraction of HEV (97%) indicates that most of the material is incorporated into the three-dimensional network, with only a 3% soluble fraction. In comparison, the gel fraction of AZO-HEV (92%) also reflects an effective degree of cure, within the experimental deviation. This implies a very small additional proportion of un-crosslinked or soluble chains. These chains can be attributed to the mono-functional AZO-Ac molecule acting as a chain end by linking to the vitrimer network from one end, thus reducing the number of potential crosslinking points. The mass fraction of soluble species (8%) is coherent with the fraction of AZO extracted in the DMF phase used for the gel fraction determination, which amounts to 6% (detailed calculations can be found in the SI). Provided that 8% of the total mass forms soluble species, and that the soluble fraction is expected to be enriched in monofunctional AZO-Ac [36], the AZO forming part of the sol was expected to be higher than 8%. However, it is likely that part of the unreacted AZO could have been eliminated by volatilization during the postcuring, leading to an underestimation of the real value. Moreover, the estimation of the AZO-containing species dissolved in the DMF has an inherent uncertainty arising from the elaboration of the calibration curve with neat AZO, whose absorbance can be different from that of the AZO group linked to soluble species. In a further section, DMA results also show that a network is formed in both, HEV and AZO-HEV [27].

The higher swelling percentage of AZO-HEV (302%) indicates a less crosslinked network compared to HEV (195%). This is in agreement

Table 1
Gel fraction and swelling percentage.

	HEV	AZO-HEV
Gel fraction (GF)	97%	92%
Swelling percentage (SP)	195%	302%

with the presence of pending chains which contain azobenzene moieties in the AZO-HEV sample. Such pending chains enhance the free volume of the network thereby allowing a higher solvent uptake.

Collectively, these results indicate that both vitrimers achieved a high degree of cure, forming stable and insoluble networks. However, AZO-HEV exhibits a lower crosslinking yield, as evidenced by its higher swelling degree.

3.2.3. Thermal characterization

The glass transition temperatures (Tg) of the materials were measured using DSC. The measured Tg was 57 °C for HEV and 53 °C for AZO-HEV. The incorporation of AZO chain terminator units into the network of AZO-HEV results in a lower crosslinking density compared to HEV. Overall, the lower Tg and the higher swelling are a result of the reduced degree of crosslinking and higher segmentary mobility in AZO-HEV in contrast to HEV.

3.2.4. Dynamic-mechanical properties, stress relaxation and self-healing behavior

3.2.4.1. Dynamic mechanical analysis. DMA tests results for HEV and AZO-HEV are shown in Fig. 4. An alpha transition temperature (Tα) of 59 °C was verified for the AZO-HEV sample, taken at the E" peak. This value was similar to that previously measured by DSC (53 °C), considering that the two testing methods yield slightly different values. The neat vitrimer matrix HEV showed a higher Tα of 70 °C, which confirms the decrease in Tg observed in DSC, owing to the higher mobility of the polymeric chains in the modified material. The rubbery storage modulus for any given temperature is higher for HEV than for AZO-HEV. This parameter is associated with the concentration of elastically active network chains (EANC), which are proportional to the crosslinking density. The lower EANC and crosslinking concentrations in AZO-HEV are a known effect from the partial replacement of the bi-functional GA by monofunctional AZO-Ac.

3.2.4.2. Stress Relaxation. The stress relaxation properties of the materials were evaluated qualitatively through heat-induced stress relaxation tests. Flat specimens of both vitrimers, HEV and AZO-HEV, with approximate dimensions 45 and 65 mm length, 3 and 1.5 mm thick, respectively, and 5 mm width, were subjected to two consecutive heat and cool cycles, as depicted in Fig. 5-I. During the first step (Fig. 5-IIa), it was expected that the samples underwent a shape reconfiguration into a new permanent shape, thanks to the activation of DTE reactions. Next, the samples were taken out of the oven and left to cool to room temperature, and they were subsequently removed from the rings. At this point their curvature (*s*) was measured (Fig. 5-II b). Since the samples were kept below their Tg after being removed from the rings, these shapes in Fig. 5-II b are fixed thanks to the reduced mobility of polymers in the glassy state. Finally, they were heated to 100 °C for 10 min without any restraint, and a decrease in curvature was observed when the samples evolved to their new permanent shape (Fig. 5-II c), obtained through DTE reactions during the heating step at 160 °C. It should be noted that the new permanent shape is amidst the original one (flat) and the shape at which the samples were subjected at 160 °C, revealing that the stress relaxation during that step was not complete. The curvature of the specimens was measured using the contact sphere method and also by measuring the angle formed by a tangent to the edge of the specimen and the horizontal line, before and after being unrestrained (Fig. 5-II b and c). The retained curvature of $s = 0.42\ cm^{-1}$ and $s = 0.37\ cm^{-1}$ in different points in HEV and $0.46\ cm^{-1}$ and $0.62\ cm^{-1}$ in AZO-HEV, shown in Fig. 5-II b is indicative of a good shape fixity ratio. When the materials in their new shapes are heated again at 100 °C, they partially recover their original shape. A traditional polymer network with permanent (instead of dynamic) crosslinks would display nearly full recovery, what can be measured as a shape recovery ratio close to 100%. Conversely, vitrimers display only a partial recovery, as depicted in Fig. 5-II c, showing that both materials exhibit stress relaxation thanks to the activation of DTE reactions. Percentage values for the shape recovery at different points for both samples can be appreciated in Table 2. Details regarding the curvature calculations can be found in section SI.3 in the supplementary information.

Additionally, after the qualitative stress relaxation experiment, the bent materials shown in Fig. 5-II c were held at 200 °C for a few minutes. Subsequently, they were removed from the heat source, pressed flat while cooling to room temperature and heated again at 200 °C. It was observed (not shown) that the specimens recovered their new permanent shape of Fig. 5-II c.

Quantitative stress relaxation experiments were also performed in order to evaluate the properties of HEV and AZO-HEV. Both HEV and AZO-HEV were observed to relax stress over time at the test

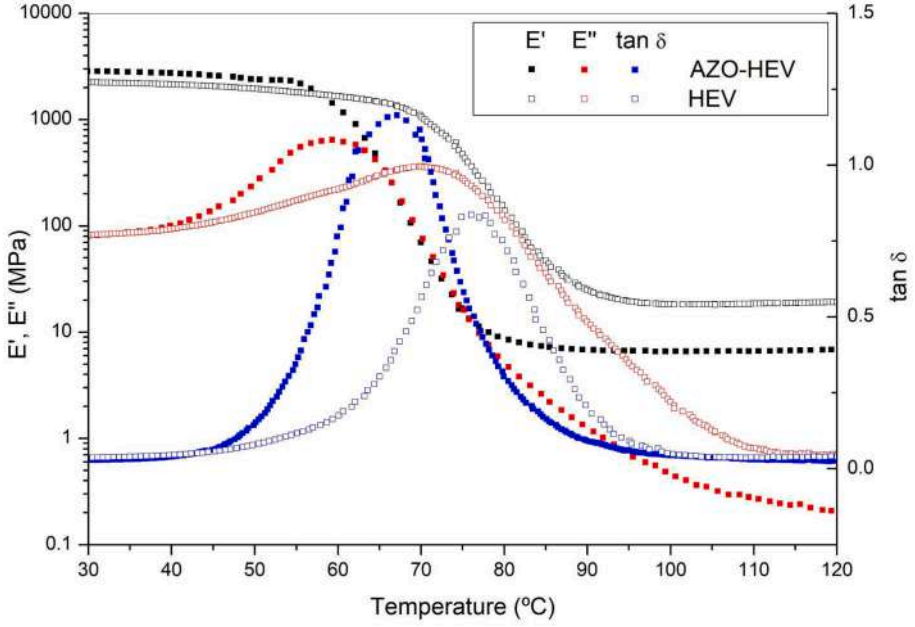


Fig. 4. Storage moduli (E'), loss moduli (E") and damping factor (tan δ) for AZO-HEV and HEV as a function of temperature.

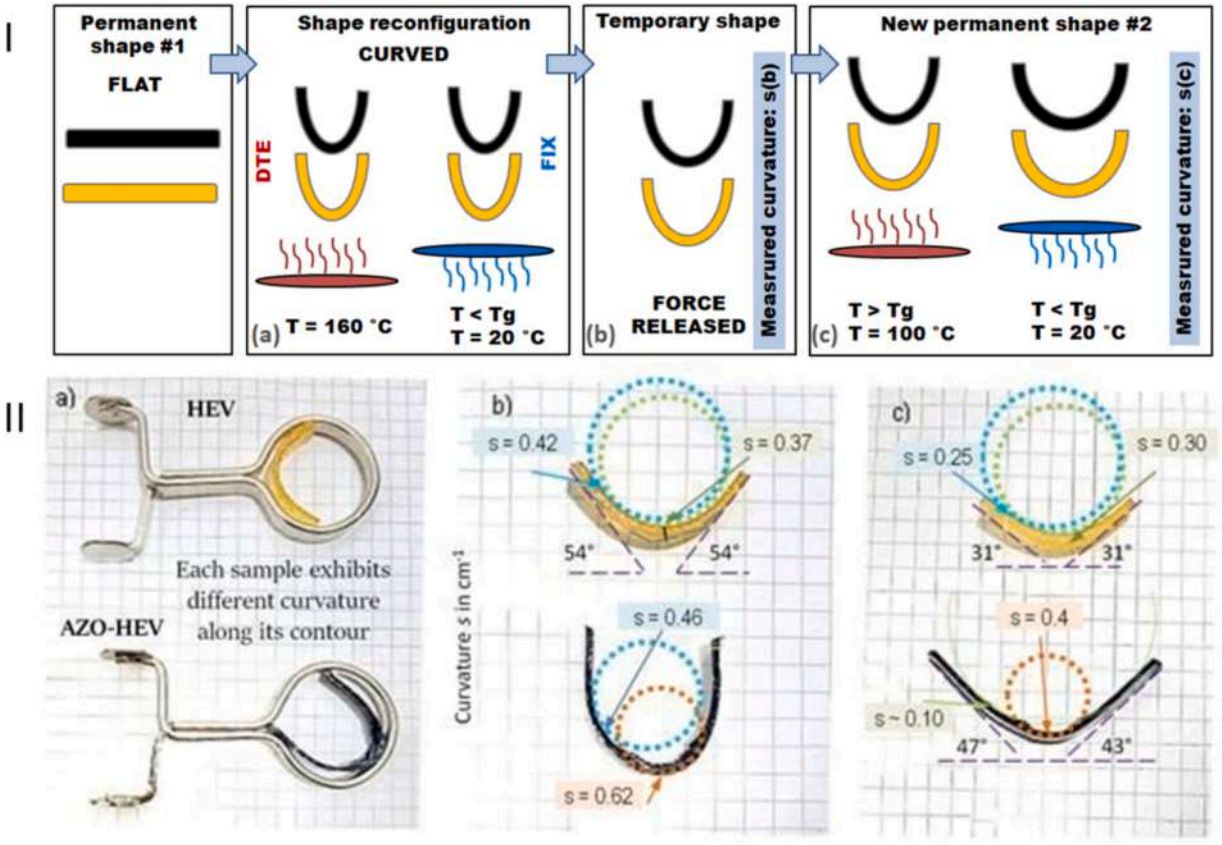


Fig. 5. I-Scheme of the experiment and II-Photographs of HEV and AZO-HEV specimens showing the qualitative stress relaxation test for HEV (yellow) and AZO-HEV (black). Induced shape for 2 h at 160 °C (a); memory shape after 2 h at room temperature (b) and relaxed shape at 100 °C after 10 min (c). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 2
Summary of curvature values and percentage change at different points in each sample.

	Temporary shape	New permanent shape #2	Percentage recovery
Sample	(b) Curvature (*s*) after 2 h at 160 °C (cm^{-1})	(c) Curvature (*s*) after additional 10 min at 100 °C following procedure (b) (cm^{-1})	Percentage reduction in curvature at each point
HEV	0.42	0.25	40.5
	0.37	0.30	18.9
AZO-	0.46	0.10	78.3
HEV	0.62	0.4	35.5

temperatures (160, 180 and 200 °C). Stress relaxation was evaluated through the relative modulus (E/E_0) using the Maxwell viscoelastic model [37]. In this model, which represents the material as a spring and a dashpot in series, the relaxation time is formally defined as the point where the modulus reaches the $E/E_0 = 1/e$ threshold. This simple arrangement accurately models stress relaxation in materials, where stress decreases over time under constant strain. The relaxation time can be identified either by reaching this threshold experimentally or by fitting the model to the recorded stress decay (see Fig. 6).

The measured relaxation times for AZO-HEV and HEV are summarized in Table 3. AZO-HEV initiates relaxation at earlier times than HEV and relaxes faster for the same temperatures. As expected for thermally activated exchange reactions, stress relaxation proceeds faster at higher temperatures. From the comparison between HEV and AZO-HEV, it is likely that the azo groups, being a Lewis base, can exert a catalytic effect and accelerate the DTEs [38]. However, and since other parameters such

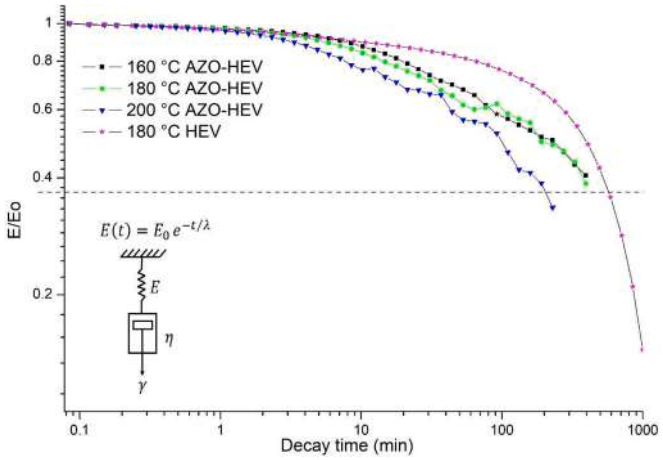


Fig. 6. Relaxation curves for HEV and AZO-HEV at different temperatures in the linear viscoelastic range (0.1% strain). AZO-HEV relaxes faster than HEV.

Table 3
Relaxation times based on Maxwell model, in "min".

	160 °C	180 °C	200 °C
AZO-HEV	488	420	204
HEV	–	567	–

as the free volume, concentration of reactive groups or crosslinking density also affect the DTE reactions kinetic, no clear conclusion can be

drawn from these experiments whether the azo groups are an efficient catalyst for DTEs.

3.2.4.3. Self-healing behavior. With the aim of analyzing the self-healing behavior of HEV and AZO-HEV specimens, a scratch was performed on two replicates of each sample by applying pressure with a needle. The scars were observed and captured using a transmission optical microscope (TOM) and the scratch depth was measured using a profilometer. Several healing procedures were tested: thermally-induced (100 °C or 160 °C 3 h in an oven), light-induced (UV 365 nm LED) at room temperature and combination of the mentioned heat and light (100 °C + LED and 160 °C + LED, both 3 h by heating on a hot plate). The irradiance level and sample distance were chosen to strictly control the experiment, confirming that light absorption did not induce heating or alter the temperature of the sample environment, as detailed in the technique's description. By measuring the scar depth after the healing process, the degree of damage recovery was quantified. Fig. 7 collects the depth profiles before and after thermal, light and simultaneous thermal and light healing, for both samples. Transmission optical micrographs shown in Fig. 8 demonstrate the disappearance (Fig. 8b, d and f) of the scratch thanks to heat (a to d) or light (e and f) stimulus. HEV did not repair when applying only LED (Fig. 8e), as it was expected.

Percentage healing results are summarized in Table 3, where the last column highlights the benefits of incorporating AZO moieties in the formulation. Regarding simultaneous *light and thermal* stimuli, comparison is taken with care, and it is preferred not to quantitatively compare the temperature effect of *combined* stimuli with *only* thermal treatment. This is due to heating conditions being unable to guarantee equal temperature profiles in the whole sample volume (heating in an oven in contrast with heating in a hot plate develops different heat transfer mechanisms).

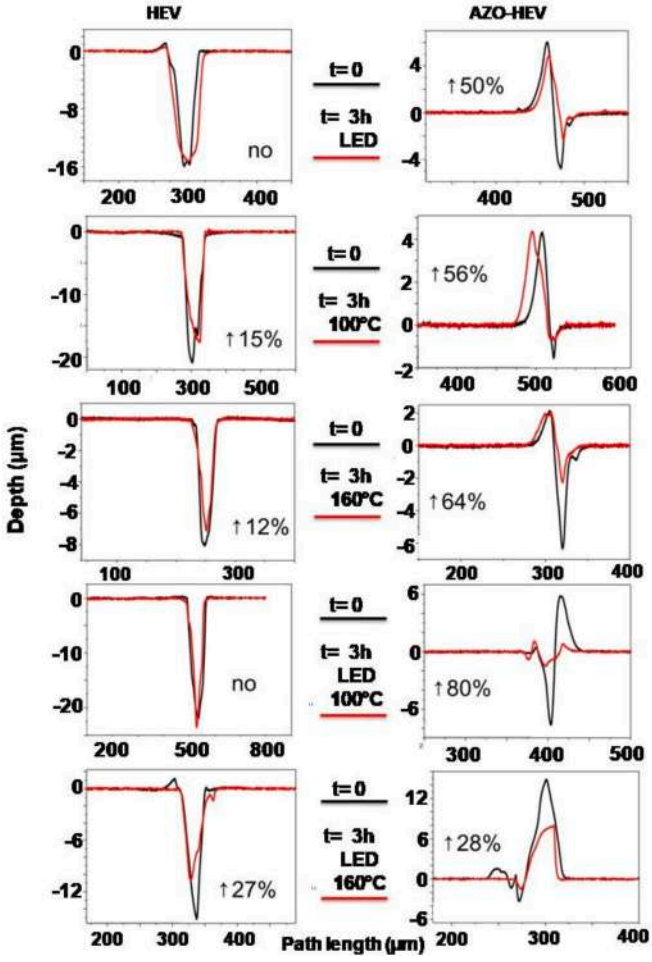


Fig. 7. Scratch depth profile at initial time and after different healing mechanisms. Left: HEV, right AZO-HEV. Percentage recovery is indicated for each case.

As a preliminary and anticipated finding, the HEV material did not undergo a healing process when subjected only to LED irradiation. The HEV material showed a modest healing capacity when exposed to temperature alone, recovering at both 100 °C and 160 °C. However, incorporating AZO moieties into the vitrimer formulation led to a pronounced shift in the material's mechanical behavior and healing mechanism. Specifically, the AZO-HEV network exhibited a significantly different response to the same damage procedure; instead of fracturing (as observed in HEV), it only underwent plastic deformation. This contrast is clearly evidenced in the depth profile shown in Fig. 7, where HEV displays a sharp hole, while AZO-HEV features a combination of a 'mountain' and a 'valley'. Furthermore, both temperature and light proved highly effective in repairing the scratch in AZO-HEV (Table 4). It is noteworthy that the light-induced healing yield was higher than the thermal-induced one. The best performance, achieving an 80% recovery, was observed when combining a moderate temperature with light irradiation.

Two healing mechanisms are activated: first, at high temperature, the vitrimeric character of the polymer network is the main driving force for healing. The highest recovery is attained through the performance of dynamic covalent bonds at a sufficient temperature. Regarding thermal-induced healing at 100 °C in AZO-HEV, this temperature was higher than the Tg of the material, which could provide enough mobility of the chain segment to help the self-healing performance.

Second, under LED action, azobenzene moieties induce cooperative chain motion due to *cis-trans* isomerization. This is likely due to the contribution of segmental chain mobility, which helps to reorganize the material at a molecular level, relieving internal stresses and releasing stored heat from the non-equilibrium structure—a phenomenon known as physical aging. This local energetic contribution may promote a low degree of macroscopic rearrangement [39].

.The *trans* isomer is the more thermodynamically stable form, while *cis* is activated by the LED at 365 nm; thus, very high temperatures might interfere with the light-healing mechanism [40]. This interference could be responsible for the healing decay from 80% to 28% for LED +160 °C, compared to LED +100 °C, for AZO-HEV. Nevertheless, the combined recovery under moderate conditions (80%) is higher than the yield from LED action alone, which resulted in 50% healing.

Together, the results demonstrate that AZO-HEV leverages a dual-mechanism capability —it repairs thermally even when HEV cannot— to achieve superior performance. Specifically, AZO-HEV exhibits enhanced healing via light over heat, and achieves its maximum recovery (80%) through the synergistic effect of light and moderate temperature. This confirms a molecular-level spatial reconfiguration, induced by either light or heat, that renders the material capable of self-healing.

The distinct mechanical response of AZO-HEV (plastic deformation) versus HEV (fracture) is critically influenced by the heating methodology, particularly regarding mass transfer directionality. In the AZO-HEV samples, the scratching procedure induces a 'mountain and valley' topology, accumulating material (mountain) immediately adjacent to the damage site (valley) on the sample's surface. When this sample is heated from above (e.g., via hot air, as in the LED-only test), mass transfer from the raised 'mountain' towards the 'valley' is promoted, thereby maximizing scratch closure.

Conversely, HEV samples, which experience brittle fracture, do not accumulate material on the surface. When HEV was heated from below (via a hot plate, as used in the combined LED/heat test), the crack closure was observed to be more effective than when heated from above at the same overall temperature. This improved performance is attributed to the heating source promoting bond exchange and mass flow

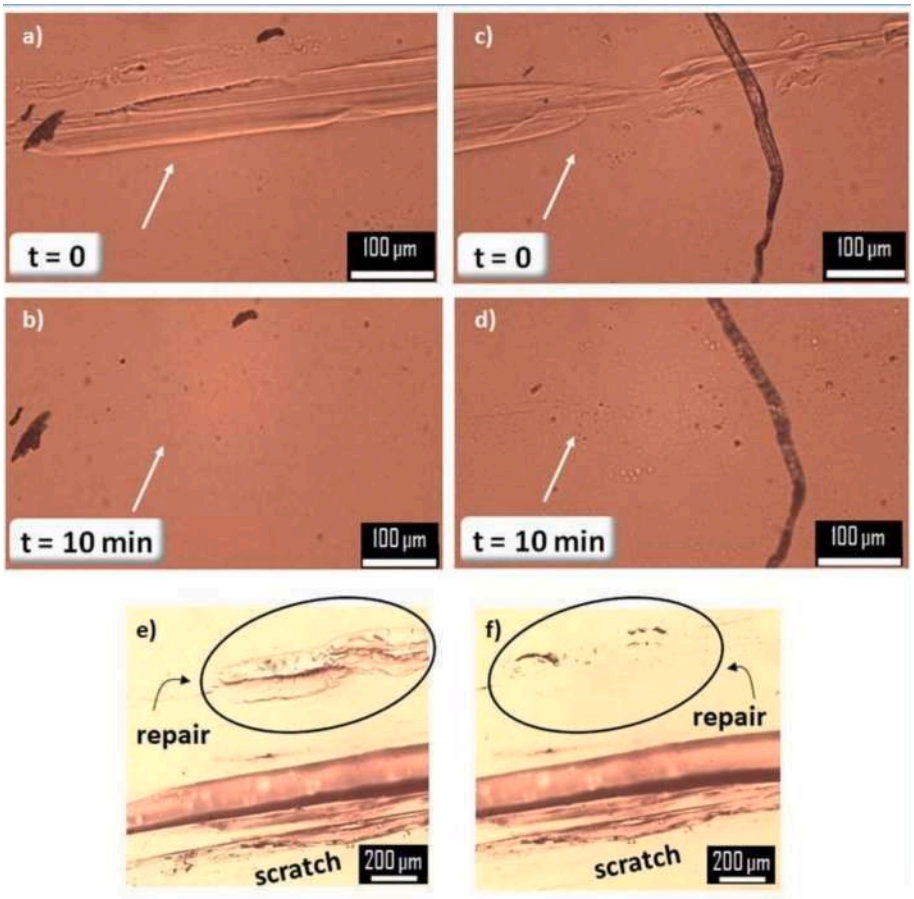


Fig. 8. Optical micrographs of heat (a–d) and light (e–f) induced healing at 100 °C for 10 min or 365 nm LED for 3 h, respectively, of a thin coating of 3.6 µm thickness. HEV: a, b, e; AZO-HEV: c, d, f. Thermal treatment repaired both samples, as shown in figures b and d, while LED only repaired AZO-HEV as indicated in circles in figures e and f.

Table 4
Percentage recovery from a scratch for several thermal, light and combined treatments. Values taken from results in Fig. 7.

Treatment	HEV	AZO-HEV	Percentage improvement in AZO-HEV with respect to HEV
LED 365 nm	0	50	∞
100 °C	15	56	273
160 °C	12	64	433
100 °C + LED	0	80	∞
160 °C + LED	27	28	3.7

primarily at the bottom of the crack, where the distance between the chain segments is minimal and the bulk material provides mass for rearrangement. When heated from above, the wide gap at the top of the fracture requires long-range mobility, which is insufficient, thus limiting the overall recovery. This demonstrates that for HEV, effective thermal healing is highly dependent on achieving sufficient segmental mobility and mass transfer directionality at the base of the damaged zone.

4. Conclusions

The development and characterization of a hydroxyester vitrimer (HEV) and its azobenzene-modified counterpart (AZO-HEV) were successfully synthesized and characterized, displaying Tg values of 58 °C for HEV and 53 °C for AZO-HEV.

Both materials demonstrated the capacity for dynamic transesterification reactions and subsequent stress relaxation, consistent with vitrimer behavior. Stress relaxation at 180 °C proceeds faster for AZO-HEV (420 min) compared to HEV (567 min).

The pristine HEV material fractured under damage, demonstrating brittle failure, whereas the AZO-HEV material underwent plastic deformation. The AZO-HEV material exhibited superior healing performance compared to HEV: AZO-HEV demonstrated more efficient heat-induced crack repair than HEV and was capable of light-induced repair (LED action), achieving a recovery of 50%. AZO-HEV also exhibited synergistic healing when combining light and heat, reaching its maximum recovery of 80% under moderate temperature conditions (100 °C). A critical dependency on temperature was observed: an excessive temperature of 160 °C obstructs the synergistic effect with light, causing a sharp decay in healing efficiency.

HEV exhibited limited thermal healing (27% recovery) only when heat was applied to promote mass transfer towards the crack, particularly close to the damage tip, where the distance between the fracture surfaces is the lowest.

In AZO-HEV, due to the plastic deformation that accumulates material on the surface, the healing efficiency is favored when heat and light are applied from the surface, maximizing mass transfer from the accumulated zone to the valley of the scratch.

In the context of the present findings, the successful design of the AZO-HEV system enables accelerated dynamic transesterification and light-programmable self-healing, representing a significant advance in vitrimer technology and providing an effective route to overcome durability limitations in polymeric materials. These findings highlight the potential of integrating photoresponsive motifs into dynamic networks to create smart materials with tunable mechanical performance

and autonomous repair, holding significant potential for integration into advanced, sustainable, and adaptive polymer technologies.

CRediT authorship contribution statement

J.M. Herrera: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **U.M. Casado:** Writing – review & editing, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation. **M.J. Galante:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Conceptualization. **F.I. Altuna:** Writing – review & editing, Visualization, Validation, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **M.E. Penoff:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Supervision, Resources, Project administration, Methodology, Formal analysis.

Declaration of competing interest

The authors have no conflicts of interest to declare.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the National Research Council of Argentina (CONICET), the National Scientific and Technical Promotion Agency (ANPCYT) and the National University of Mar del Plata.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2026.110070.

Data availability

Data will be made available on request.

References

[1] R.K. Arya, et al. (Eds.), Functional Coatings: Innovations and Challenges, Wiley, Hoboken, New Jersey, 2024.
[2] S. Yoon, et al., Mechanochromic and thermally reprocessable thermosets for autonomic damage reporting and self-healing coatings, NPG Asia Mater. (2022), https://doi.org/10.1038/s41427-022-00406-3.
[3] S. Zhou, et al., Self-healing and shape-shifting polymers controlled by dynamic bonds, Smart Mol. (2023), https://doi.org/10.1002/smo.20220009.
[4] H. Beyrami, et al., Smart coatings: fundamentals, preparation approaches, and applications, Adv. Mater. Technol. (2025), https://doi.org/10.1002/admt.202500574.
[5] A. Balcerak-Woźniak, et al., A comprehensive review of stimuli-responsive smart polymer materials—recent advances and future perspectives, Materials (2024), https://doi.org/10.3390/ma17174255.
[6] W. Zhang, Y. Jin, Dynamic Covalent Chemistry: Principles, Reactions, and Applications, Wiley, Hoboken, 2018.
[7] J. Zheng, et al., Vitrimers: current research trends and their emerging applications, Mater. Today (2021), https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.07.003.
[8] F.M. Arano, et al., Self-healing of microcracks and scratches in a carbon-Fiber reinforced epoxy vitrimer by conventional or remote heating, ACS Appl. Mater. Interfaces (2025), https://doi.org/10.1021/acsami.4c18025.
[9] J. Zhong, et al., Self-healing and graphene-reinforced epoxy vitrimer coatings with corrosion resistance recovery and glycolysis-enabled recyclability, Prog. Org. Coat. (2026), https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109718.
[10] L. Li, et al., Recent progress in polymers with dynamic covalent bonds, Macromol. Chem. Phys. (2023), https://doi.org/10.1002/macp.202300224.
[11] W. Alabiso, S. Schlögl, The impact of vitrimers on the industry of the future: chemistry, properties and sustainable forward-looking applications, Polymers (2020), https://doi.org/10.3390/polym12081660.
[12] J.P. Brutman, et al., Polylactide vitrimers, ACS Macro Lett. (2014), https://doi.org/10.1021/mz500269w.
[13] A. Demongeot, et al., Coordination and catalysis of Zn^{2+} in epoxy-based vitrimers, Polym. Chem. (2016), https://doi.org/10.1039/C6PY00752J.
[14] Q.-A. Poutrel, et al., Dicarboxylic acid-epoxy vitrimers: influence of the off-stoichiometric acid content on cure reactions and thermo-mechanical properties, Polym. Chem. (2020), https://doi.org/10.1039/D0PY00342E.
[15] F. Cuminet, et al., Synthesis of a transesterification vitrimer activated by fluorine from an α,α-difluoro carboxylic acid and a diepoxy, Eur. Polym. J. (2023), https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111718.
[16] S. Kaihara, et al., Synthesis of poly(L-lactide) and polyglycolide by ring-opening polymerization, Nat. Protoc. (2007), https://doi.org/10.1038/nprot.2007.391.
[17] A. Kowalski, et al., Polymerization of l, l -dilactide initiated by tin(II) butoxide, Macromolecules (2000), https://doi.org/10.1021/ma991751s.
[18] B. Palmieri, et al., Influence of catalyst content and epoxy/carboxylate ratio on isothermal creep of epoxy vitrimers, Polymers (2023), https://doi.org/10.3390/polym15183845.
[19] Q.-A. Poutrel, et al., Dicarboxylic acid-epoxy vitrimers: influence of the off-stoichiometric acid content on cure reactions and thermo-mechanical properties, Polym. Chem. (2020), https://doi.org/10.1039/D0PY00342E.
[20] D. Berne, et al., How to characterize covalent adaptable networks: a user guide, ACS Polym. Au (2025), https://doi.org/10.1021/acspolymersau.5c00004.
[21] H. Ishida, D.J. Allen, Mechanical characterization of copolymers based on benzoxazine and epoxy, Polymer (1996), https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00303-5.
[22] C. Brahatheeswaran, V.B. Gupta, Internal stress in a cured epoxy resin system, Polymer (1993), https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90079-P.
[23] A. Roig, et al., Towards fast relaxation rates and creep resistance in disulfide vitrimer-like materials, React. Funct. Polym. (2023), https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2023.105764.
[24] F.D. Jochum, P. Theato, Temperature- and light-responsive smart polymer materials, Chem. Soc. Rev. (2013), https://doi.org/10.1039/C2CS35191A.
[25] J.M. Herrera, et al., Reversible photo-controllable surface wettability of epoxy-polyurethane smart coating, Prog. Org. Coat. (2023), https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107509.
[26] K. Chen, et al., Self-healing polyurethane coatings based on dynamic chemical bond synergy under conditions of photothermal response, Chem. Eng. J. (2023), https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.145811.
[27] T.E. Byrne Prudente, et al., Synthesis and processing of near infrared—activated vitrimer nanocomposite films modified with β-hydroxyester-functionalized multi-walled carbon nanotubes, C (2023), https://doi.org/10.3390/c9040119.
[28] C. Cong, et al., Photothermal healing performance of oxidized carbon black/epoxy vitrimer composite coating for metal protection, Prog. Org. Coat. (2023), https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107484.
[29] Z. Ghorbanishiadeh, et al., Mechanisms of the photomechanical response in thin-film dye-doped glassy polymers, Polymers (2025), https://doi.org/10.3390/polym17020254.
[30] Z. Ghorbanishiadeh, et al., Photothermal and reorientational contributions to the photomechanical response of DR1 azo dye-doped PMMA fibers, Appl. Sci. (2021), https://doi.org/10.3390/app12010315.
[31] D. Tang, et al., Bio-mimetic actuators of a photothermal-responsive vitrimer liquid crystal elastomer with robust, self-healing, shape memory, and reconfigurable properties, ACS Appl. Mater. Interfaces (2022), https://doi.org/10.1021/acsami.1c19595.
[32] Y. Li, et al., Photoresponsive liquid crystalline epoxy networks with shape memory behavior and dynamic Ester bonds, ACS Appl. Mater. Interfaces (2016), https://doi.org/10.1021/acsami.6b04374.
[33] X. Xue, et al., Preparation and characterization of thermal- and light-triggered self-healing azobenzene polymer, Polym. Adv. Technol. (2022), https://doi.org/10.1002/pat.5606.
[34] G.C. Campos, et al., Self-healing recyclable polymers based on azobenzenes with thermoset like behaviour, Polymer (2024), https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126560.
[35] A. Kunfi, et al., Light-induced and thermal isomerization of azobenzenes on immobilized gold nanoparticle aggregates, ChemPlusChem 87 (2022) e202200153, https://doi.org/10.1002/cplu.202200153.
[36] F.I. Altuna, et al., Epoxy vitrimers with a covalently bonded tertiary amine as catalyst of the transesterification reaction, Eur. Polym. J. (2019), https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.01.045.
[37] C.W. Macosko (Ed.), Rheology: Principles, Measurements, and Applications, VCH, New York, 1994.
[38] Junzo Otera, Transesterification, Chem. Rev. (1993), https://doi.org/10.1021/cr00020a004.
[39] J.P. Caclamanis, et al., Recyclable epoxy-amine coating modified with an azobenzene for light-activated damage repair and enhanced degradation resistance, Express Polym Lett (2025), https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2025.87.
[40] M. Tsuda, K. Kuratani, Isomerization of cis -azobenzene in the solid phase, Bull. Chem. Soc. Jpn. (1964), https://doi.org/10.1246/bcsj.37.1284.

Progress in Organic Coatings 200 (2025) 109029

Contents lists available at ScienceDirect

Progress in Organic Coatings

journal homepage: www.elsevier.com/locate/porgcoat

Reversible optical and self-healing properties of fluorine containing epoxy coatings with azobenzene

J.M. Herrera [a], M.E. Penoff [b], M.J. Galante [a,*]

[a] División Polímeros Nanoestructurados, INTEMA-CONICET-Facultad de Ingeniería, UNMdP, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina
[b] División Compuestos Termorrígidos, INaTEMA-CONICET-Facultad de Ingeniería, UNMdP, Av. Colón 10850, Mar del Plata, Argentina

ARTICLE INFO

Keywords:
Azobenzene
Fluorinated coating
Photoresponsive material
Reversible color change
Light-induced self-healing

ABSTRACT

The demand for intelligent materials with advanced functionalities, particularly light-sensitive materials like azobenzenes, has surged in various industries. These molecules exhibit rapid, reversible responses to stimuli, enabling significant alterations in the optical and physical properties of polymer matrices.

In a previous study, epoxy coatings were synthesized using polyurethane precursors modified with 4-phenylazophenol (AZO) and fluorinated species (EPU and EPUF). The present work focuses on the optical and self-healing properties of these epoxy coatings, specifically driven by the UV–visible light responsiveness of AZO. Significant color changes were observed in the materials after light exposure, as confirmed by colorimetric and spectroscopic analyses. This rapid color transition is attributed to the efficient isomerization of the AZO groups, which enables the coatings to retain their chromatic and energetic properties over extended periods. A practical application of this phenomenon was demonstrated in a reversible writing process, where messages could be displayed on the surface for a controlled period before being erased. Furthermore, the incorporation of the AZO derivative enabled light-induced self-healing. This mechanism was triggered by UV light irradiation. The integration of fluorinated chains reduced the surface energy of the system, enhancing the efficiency of irradiation and prolonging the cis isomer's stability. This improvement granted the material superior photochemical control, resulting in a faster and more efficient process. These findings position these materials as promising candidates for coatings in technologically advanced applications as dynamic tools for temporary displays and information encoding.

1. Introduction

Recently, there has been a growing demand for intelligent materials and coatings that respond to environmental changes [1], such as temperature [2], CO_2 [3,4], and pH [5]. Light-sensitive materials are particularly interesting due to their reversible and rapid responses. Light is a mild, non-contact energy source that can be controlled by wavelength, polarization direction, or intensity to achieve precise and remote control over material properties [6]. This makes light-sensitive materials highly versatile for various applications.

Azobenzenes are widely recognized as one of the most prevalent light-responsive molecules, known for their capacity to modify optical and physical properties in response to certain stimuli. This versatility is attributed to the reversible and repeatable isomerization of the azobenzene chromophore. When exposed to UV light, the stable *trans* form of azobenzene is converted into its less stable *cis* form. Heat, visible light, or dark storage triggers the conversion of *cis* isomers back to their *trans* forms. When azobenzene molecules are integrated into a polymer chain, the changes in geometry and polarity resulting from this isomerization can impact the entire polymer matrix, altering its properties [7,8].

Azobenzene derivatives are commonly used to create intelligent coatings because they undergo a reversible *cis-trans* isomerization driven by light. This property makes them highly suitable for various applications, including liquid crystal alignment [9,10], electro-optics [11], and information storage [12]. The physical and chemical properties of the *cis* and *trans* isomers of azobenzene are significantly different [13], which is a crucial aspect of their functionality and versatility in these areas. The utilization of azobenzene molecules has garnered substantial experimental and theoretical interest. The photoresponsive properties of azobenzene-containing polymers (azopolymers) and their applications have been extensively investigated over the past decades [14,15]. One notable area of research, which gained prominence since 2017, is the

* Corresponding author.
E-mail addresses: jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar (J.M. Herrera), elisabeth@fi.mdp.edu.ar (M.E. Penoff), galant@fi.mdp.edu.ar (M.J. Galante).

https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.109029
Received 15 October 2024; Received in revised form 11 December 2024; Accepted 19 December 2024
Available online 27 December 2024
0300-9440/© 2024 Elsevier B.V. All rights are reserved, including those for text and data mining, AI training, and similar technologies.

photoreversible solid-to-liquid transition [16]. This field has become a significant focus in materials science and technology, offering promising applications in photocontrolled adhesives [15,17], photo-healable materials [16], and soft lithography [18].

Fluorinated polymers have also been extensively studied due to their low surface energy, which makes them ideal for various applications such as coatings and dielectrics for transistors, anti-reflective coatings, water-repellent coatings, and non-stick and self-cleaning surfaces [19–23]. These polymers are characterized by their high thermal stability, low moisture absorption, weather resistance, low refractive index, and high transparency [24,25]. For instance, a multilayer surface was developed by Lim et al. [26] that can switch from superhydrophobic to superhydrophilic by combining electrostatic self-assembly with the photo-reactive properties of fluorinated azobenzene molecules. Several mechanisms have been proposed to explain the origins of wettability, such as changes in the orientation of functional units [27], the introduction of surface roughness through illumination [28], and alterations in the dipole moment [29,30].

Building on these advancements, the primary goal of this work was to create intelligent epoxy coatings with a new formulation that offers technologically significant surface, optical, and self-healing properties. In a previous publication, these epoxy coatings were developed using polyurethane precursors modified with azobenzene and fluorinated species [31]. It presented the key surface properties of the networks, including wettability and photocontrollable roughness. The current study extends and enhances the analysis of these materials, concentrating on the optical and self-healing properties of the epoxy coatings (EPU) enabled by the UV–visible light response of azobenzene (AZO). Furthermore, fluorinated groups were incorporated (EPUF) to enhance the effectiveness of irradiation, facilitated by the migration of fluorinated AZO groups to the surface due to the low surface energy of fluorine [32–35].

2. Experimental section

2.1. Materials and methods

Thermosetting coatings analyzed here (EPU and EPUF) were synthesized following a procedure previously described [31]. The synthesis of the polyurethane (PU) precursor involved the reaction of 4-phenylazophenol (AZO, Aldrich with a purity of 98 %), isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich with a purity of 98 %), and dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich) as the catalyst. For the preparation of the fluorinated polyurethane (PUF) precursor, Fluorolink D10-H diol (OH-F Solvay Solexis) was incorporated. In the context of the epoxy-isocyanate reaction (E-ISO), diglycidyl ether of bisphenol A (E) with an epoxy equivalent weight of 174 g eq^{-1} (DGEBA, DER 332, obtained from Aldrich) was utilized. Benzyldimethylamine (BDMA, also from Aldrich) was employed as the catalyst for this reaction.

The polyurethane (PU) was prepared by reacting 4-phenylazophenol (AZO) with isophorone diisocyanate (IPDI), using dibutyltin dilaurate (DBTDL) as the catalyst. The catalyst was added at a rate of 1.6 g of DBTDL per 100 g of isocyanate groups. The reaction scheme is illustrated in Fig. 1. A stoichiometric ratio of r = eq ISO / eq. OH = 1 was employed for the reaction, which was conducted in a solution of tetrahydrofuran (THF). Before use, the tetrahydrofuran (THF) was distilled and stored over 3 Å molecular sieves. The total content of AZO in the final formulation was 10 % by weight. Reaction was performed in a two-neck flask, where one neck was connected to a condenser to manage the THF reflux, and the other neck was used to slowly add IPDI dropwise over a period of 48 h.

In the synthesis of the fluorinated networks, the oligomers were

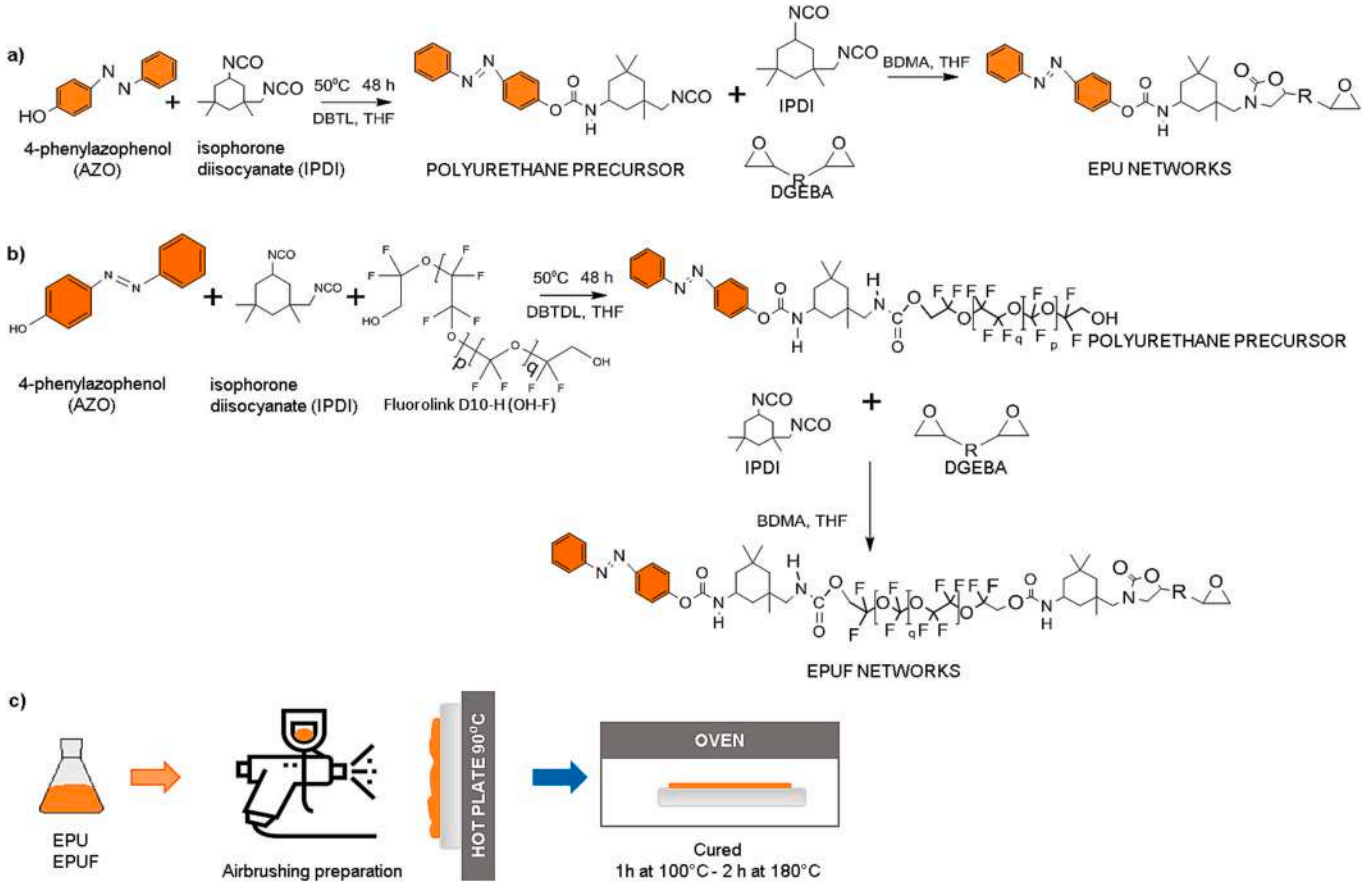


Fig. 1. a) EPU and b) EPUF networks reaction scheme, c) synthesis scheme.

prepared by incorporating specific components. The PUF was synthesized with the addition of 2 % by weight of Fluorolink D10-H (OH-F), while maintaining a stoichiometric ratio of isocyanate (ISO) to hydroxyl (OH) groups of 1:1.

The crosslinked polymers were prepared by adding DGEBA, IPDI, and BDMA (0.01 mol BDMA/eq NCO) in THF, along with each PU. The reaction maintained a stoichiometric ratio of 1:1 between total NCO groups and epoxy groups.

The reactive mixture solutions were applied to aluminum substrates using an airbrush. During the application, the substrates were heated to 90 °C on a vertical hot plate to facilitate solvent evaporation and initiate the curing reaction. The samples were then oven-cured at 100 °C for 1 h, followed by 2 h at 180 °C. The synthesis scheme is illustrated in Fig. 1.

2.2. Characterization techniques

A LED light source was used to supply the energy required for the isomerization of the polymers. To obtain the *cis* isomer, the samples were exposed to 365 nm LED light at 700 mA. To revert to the *trans* isomer, various conditions were applied: darkness, ambient light, white light and 460 nm LED light at 700 mA.

The UV–visible spectra of the coatings (EPU, EPUF), were measured using an integrating sphere spectrophotometer, which enables the detection of the beam's response when it reflects on the coating. A Shimadzu UV–VIS–NIR Spectrophotometer UV-3600 Plus with integrating sphere attachment ISR-603 was used.

The topographic profile of the scratch over time during irradiation was measured using a Tencor D100 profilometer. Initially, the film was scratched using a needle, and the depth of the scratch was measured. The film was then irradiated and periodic measurements of the scratch depth taken.

Coatings were analyzed using Raman microscopy to evaluate potential photo-degradation after LED irradiation and to ensure their integrity during the observation of various reversible properties. A Renishaw ViaReflex spectrophotometer was employed, equipped with a 1040 × 256 pixel CCD detector and coupled to a Leica confocal microscope with a motorized stage. Its spectral resolution is 4 cm^{-1}. A laser excitation line with a wavelength of 785 nm was used.

To perform color measurements of the coatings a Lovibond SP60 Series sphere spectrophotometer was used to measure the CIE Lab color space. It provides luminosity (L), red (+a) or green (−a) color coordinates, and yellow (+b) or blue (−b) color coordinates.

TOM images of the samples in the scratched area, both before and after irradiation, were captured by a Leica DMLB microscope equipped with a video camera (Leica DC 100).

3. Results and discussion

3.1. EPUs characterization

The optical behavior of the crosslinked coatings when exposed to 365 nm LED light, and the time required to achieve maximum *cis*-isomer concentration, were assessed using a UV–visible spectrophotometer equipped with an integrating sphere. This setup enables the detection of signals emitted by the reflectance of the beam as it interacts with the coating. Only the absorption of the *cis* isomer maximum zone could be observed, due to the absorption of the substrate at shorter wavelengths.

As an illustration, the EPU spectra are shown in Fig. 2. The maximum absorbance of the *cis* isomer was obtained within 1 h of irradiation with the 365 nm LED at 1 mW cm^{-2} (Fig. 2a) and 80 % of the initial value was recovered in approximately 2 h of irradiation with white light (Fig. 2b). As expected, in these high Tg crosslinked polymers (EPU Tg = 126 °C, EPUF Tg = 129 °C), both the isomerization and return processes are slower, due to their restricted mobility compared to thermoplastic ones. Accordingly, Christogianni et al. [36] previously synthesized a photo-responsive epoxy based crosslinked network, and reported that healing may be driven by the photoisomerisation of azobenzene chromophores in the cured resin, even in a high Tg thermoset polymer.

To evaluate the possibility of some chemical degradation after long times of exposure to UV light, Raman measurements were made with a 785 nm lamp, before and after irradiation for 1 h at 365 nm.

The data presented in Fig. 3 indicates that prolonged ultraviolet (UV) irradiation does not lead to any significant changes in peak intensity or background levels, suggesting that the coatings remain stable and do not degrade under such conditions.

3.2. Photocontrolled writing

To perform color change measurements in the coatings in a reproducible and easy manner, colorimetric analysis was developed using a sphere spectrophotometer. Color change measurements allowed to determine the exposure time to UV–visible light necessary to obtain the *trans-cis* isomerization, based on the color change capacity of the isomers (yellow-*trans*, orange-*cis*). The CIE L*a*b color space was measured using a colorimeter as the sample was irradiated at 365 nm under 14 mW cm^{-2} of irradiance. As the exposure time progresses, the luminosity (L) and the yellow color (b) decreases while the red color (a) increases. In turn, these parameters indicate that the color reached a constant value around 20 min of exposure, showing the maximum concentration of *cis* isomer for EPU (Fig. 4a).

The time required to revert to the *trans* form after irradiation was evaluated in the same way. Measurements of the L*a*b parameters were then performed during recovery in darkness, under white light, and using a 460 nm LED at 4.5 mW cm^{-2}. Fig. 4 also shows the recovery of the coatings under different illumination conditions. The color once

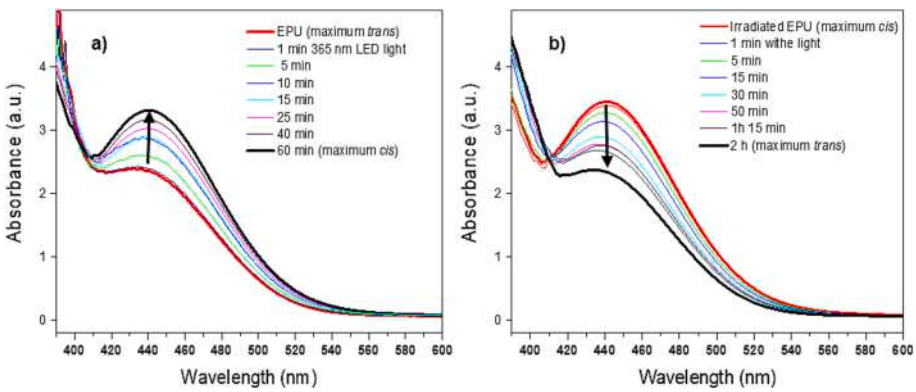


Fig. 2. Isomerization and subsequent recovery of the *cis* isomer due to exposure to a) 365 nm LED light and b) white light, in EPU networks.

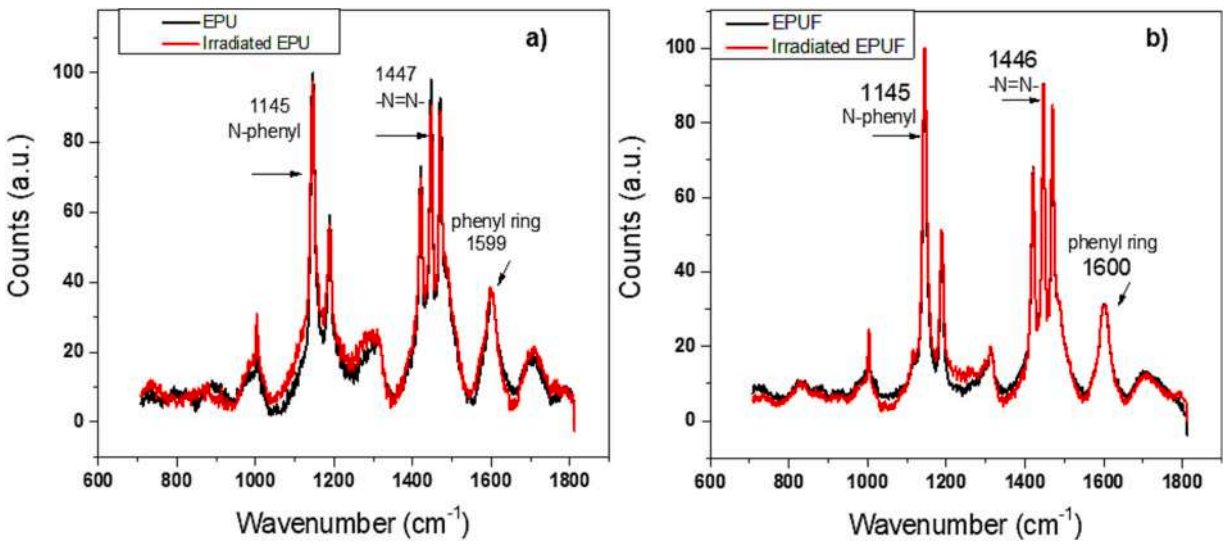


Fig. 3. Raman spectra in a) EPU networks and b) EPUF networks, before and after 1 h of irradiation.

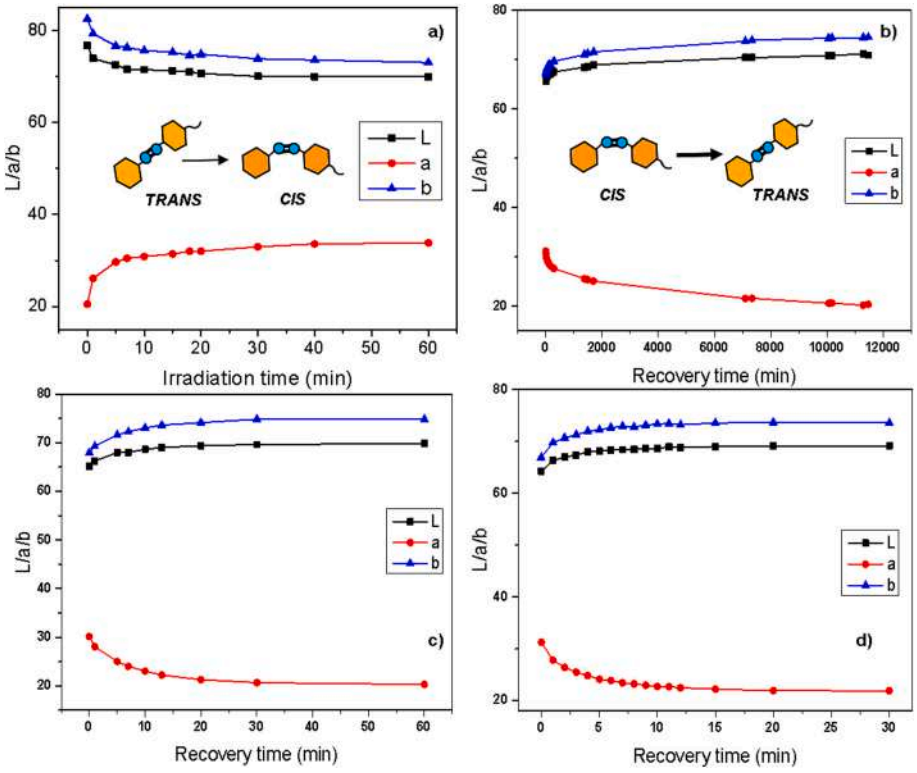


Fig. 4. L*a*b color parameters in EPU networks as a function of irradiation/recovery time: a) 365 nm LED light, b) in darkness, c) white light and d) 460 nm LED light.

again showed an increase in its yellow component and a decrease in its red component over time. The slowest recovery occurred when the sample was left in darkness. As shown in Fig. 4b, the parameters reached a constant value in about one week, under these conditions. Conversely, the fastest recovery occurred with the use of a 460 nm LED light, taking only 8 min to revert to the more stable isomer (Fig. 4d). Under this condition, irradiation was applied with greater intensity where the *cis* isomer absorption band has its maximum. The intermediate case involved recovery under white light irradiation, where the light covered the entire visible spectrum, including the aforementioned wavelength, taking 30 min to recover (Fig. 4c).

For the case of EPUF coatings, similar results were obtained (Fig. 5). Table 1 compares results of both coatings.

This ability to change the color upon irradiation was utilized to inscribe reversible patterns on the coatings. The surfaces of EPU and EPUF coatings were initially covered with an "X"-shaped mask and exposed to radiation. The images obtained are shown in Fig. 6. As explained above, the reversible nature of the color change caused the image to completely disappear after 3 h of exposure to ambient light.

The colorimetric results presented above demonstrated that by altering the illumination conditions after writing, the duration of the patterns can be controlled, which would be useful for multiple and

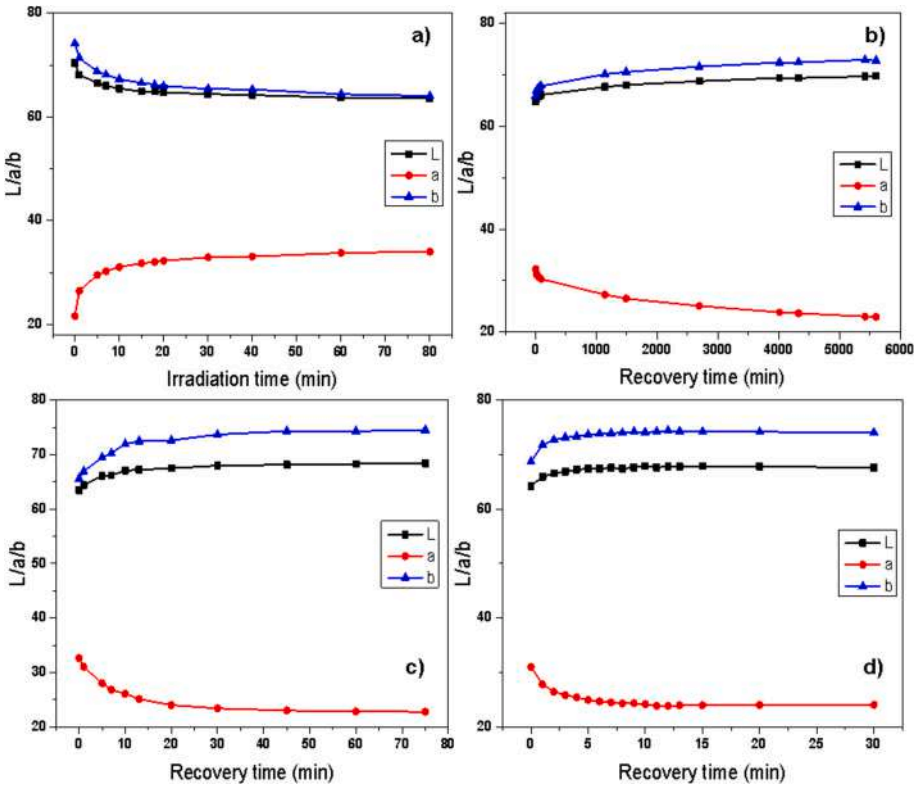


Fig. 5. L*a*b color parameters in EPUF networks as a function of irradiation/recovery time: a) 365 nm LED light, b) in darkness, c) white light and d) 460 nm LED light.

Table 1
Irradiation and recovery time of EPU and EPUF coating.

Forms of *cis* irradiation/*trans* recovery	Irradiation and recovery time	
	EPU coating	EPUF coating
Irradiation at 365 nm	20 min	25 min
Recovery in darkness	1 week	1 week
Recovery under ambient light	30 min	30 min
Recovery under LED light of 460 nm	8 min	7–8 min

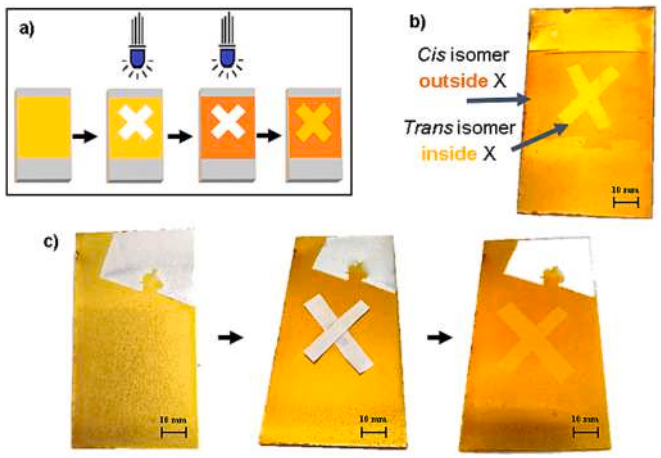


Fig. 6. Reversible X-shaped writing: a) irradiation scheme, b) image obtained for EPU and c) EPUF images obtained before, during and as a result of irradiation.

different technological applications.

3.3. Self-healing

Xu et al. [37] have indicated that light is a powerful tool for manipulating various properties of photoswitchable compounds, including polarity, phase solubility, chirality, orientation, wettability, and more. Additionally, light can modify the glass transition temperature (Tg) of photoswitchable compounds. This modification can induce reversible solid-to-liquid transitions, which significantly impact the properties of the host material. Such transitions can lead to substantial macroscopic mechanical deformation, making them advantageous for the development of materials with light-induced self-healing capabilities. With this idea in mind, the photo-induced healing capability was assessed on 29 and 37 μm free standing films of EPU and EPUF, respectively.

To reliably isolate the effect of light on self-healing from any potential thermal effect due to the temperature increase caused by LED exposure, the temperature of the coating was measured during illumination and it was found to increase to 45 °C. In another test, a scratch was made in the sample of EPUF, which was then put in an oven for 7 h at the same temperature (45 °C). No changes were observed in the scratch. This outcome is attributed to the material being a thermoset polymer with a sufficiently high glass transition temperature (Tg = 129 °C), to prevent thermal repair at 45 °C. At this temperature, well below its Tg, the polymer remains in a rigid, glassy state, inhibiting the chain mobility required for thermal self-healing. Typically, thermal repair mechanisms necessitate heating the material to a temperature near or above its Tg to facilitate polymer chain rearrangement and bond reformation. This provides additional evidence that the observed healing was not due to the eating effects, but it was indeed the result of the photo-isomerization process.

To analyze the self-healing property of the coatings, superficial scratches were made using needles. TOM images of the scratched surface

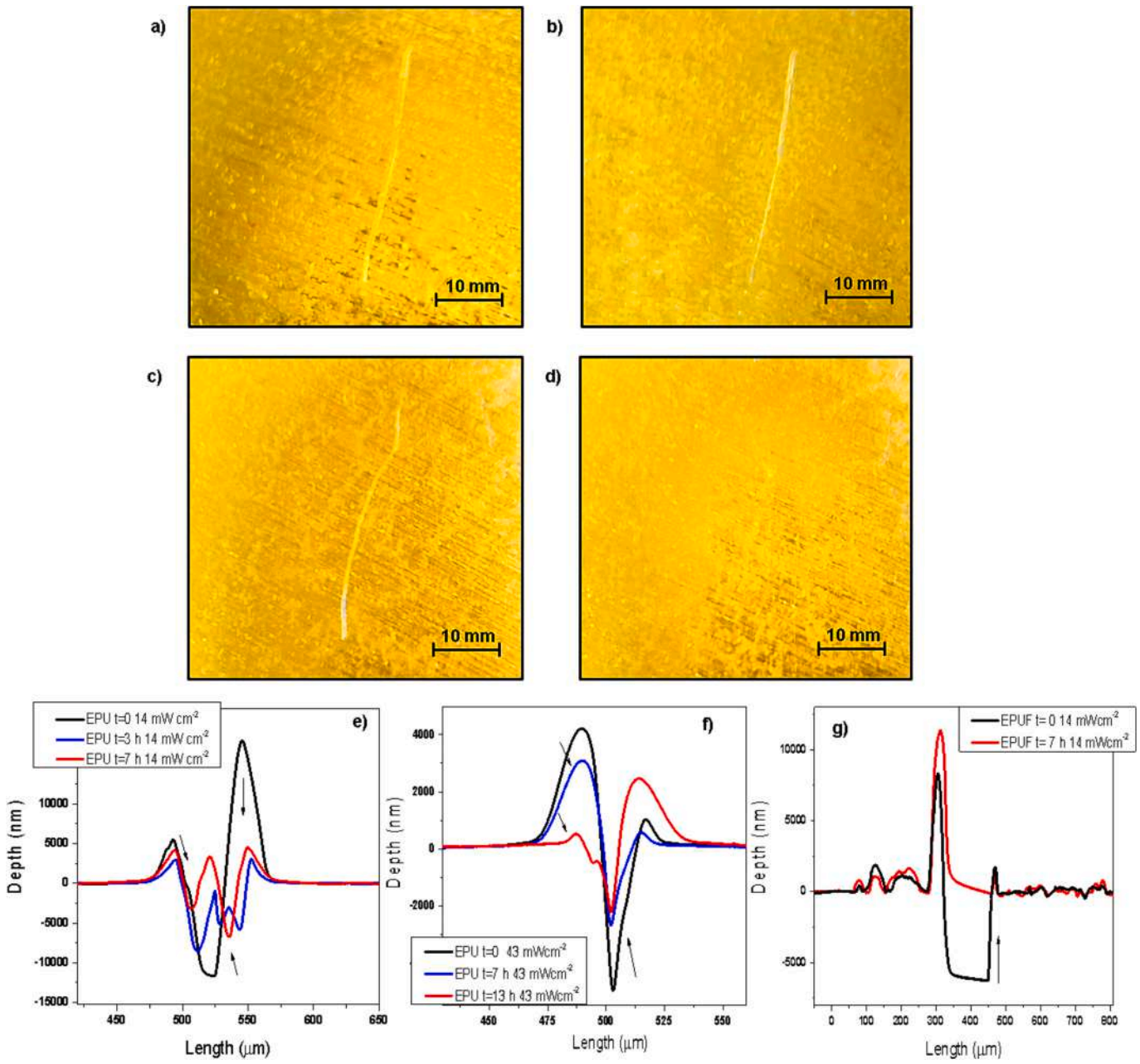


Fig. 7. TOM images of the scratched surface of EPU (a–b) and EPUF (c–d) coatings before (a–c) and after (b–d) irradiation for 7 h at 14 mW cm^{-2}. Monitoring of the scratch depth for the different coatings by profilometry: e) EPU, irradiance 14 mW cm^{-2}, f) EPU, irradiance 43 mW cm^{-2} and g) EPUF, 14 mW cm^{-2}.

are shown in Fig. 7a–b for EPU and Fig. 7c–d for EPUF coatings. Scratch depth evolution measurements were conducted using profilometry during UV light irradiation in the damaged surface area. As shown in the graph (Fig. 7e), the EPU samples exhibit mobility of the material due to the isomerization of AZO. With an irradiance of 14 mW cm^{-2}, a 13 % reduction in scratch depth was observed when comparing its depth before and after irradiation, which can be observed in the Fig. 7b by the permanence of the scratch in the image. Additionally, mass movement of the material on a nanometric scale was evident in the reduction of depth of the pillars surrounding the scratch, an area where radiation is more effective due to its proximity to the surface.

To further optimize the self-healing process, the irradiance was increased to 43 mW cm^{-2} by reducing the distance to the LED light. The results indicated that, within the same period previously analyzed (7 h), the repair reached 51 %, and after 13 h, it improved to 62 %, with a more noticeable decrease in the height of the pillars (Fig. 7f). This suggests that the exponential increase in irradiance enhanced the repair efficiency and reduced the required exposure time.

It was thus possible to attribute the self-healing of the material to the exposure to 365 nm LED light, independent of any influence from induced temperature changes. This phenomenon is driven by the isomerization of AZO groups, which alter their geometry and dipole moment, thereby increasing the mobility of the material on the surface to fill the scratch. The incorporation of AZO, allows the material to convert light energy into mechanical work because of the transformation between two geometrically different azobenzene isomers upon light irradiation, which produces structural and polarity changes in the materials that contain them [38–41]. This molecular motion can give rise to much larger-scale and even coordinated movements and allows the polymer chains to reconfigure and effectively fill the cracks or scratches, restoring the material's integrity. Although the repairing process was relatively slow, it is important to note that the material is a

cross-linked polymer with a high Tg, and deposited on an aluminum substrate, which inherently limits the rate of repairing.

When EPUF coatings were evaluated, the scratch depth decreased by an average of 94 % with just 14 mW cm^{-2} of irradiance, for 7 h (Fig. 7g). As it is clearly shown, the repairing process was significantly more efficient for the fluorinated polymer. Various samples were compared over time, and it was observed that after 7 h of irradiation, the repairing degree in EPUF materials was not only greater but also faster, which is observed in Fig. 7d. This change occurs because fluorinated compounds inherently migrate to the air-polymer interface, causing the bound AZO molecules to co-migrate to the interface where the coating is irradiated, thereby enhancing the isomerization effect, as observed in the works published by Miccio et al. [32,35,42].

4. Conclusions

This research demonstrated the potential of smart coatings for photocontrolled writing and self-healing applications, emphasizing the role of azobenzene derivatives and light in enhancing these functionalities.

Significant changes in the color of the materials were observed after just 20 min of exposure to UV–visible light, as confirmed through colorimetric and spectroscopic analysis. This rapid coloration response is attributed to the coatings' ability to undergo swift isomerization, which enables them to retain their color and energy over extended periods. The practical application of these findings was demonstrated in a reversible writing process, where the surface was able to display a message for a specified duration before being erased. This capability underscores the utility of these coatings as highly effective tools for dynamic, temporary displays and information encoding.

In addition, the incorporation of the AZO derivative into a novel epoxy-polyurethane network containing fluorinated species facilitated the achievement of the light-induced self-healing. This self-healing was accomplished by irradiation with UV light, which provided the necessary energy to convert the AZO derivative to its *cis* isomer, resulting in a change in molecular geometry and micrometer-scale material movement. The inclusion of fluorinated chains in these materials reduced the surface energy of the system, thereby improving the efficiency of radiation and extending the lifetime of the *cis* isomer. This enhancement conferred greater photo-control capability to the materials, leading to a faster and more effective self-healing. Despite these materials being thermosets with a high glass transition temperature, they demonstrated very satisfactory self-healing performance, with near-complete recovery observed in the EPUF. This behavior positions them as promising candidates for self-healing coatings in technologically relevant applications.

CRediT authorship contribution statement

J.M. Herrera: Writing – review & editing, Writing – original draft, Visualization, Validation, Methodology, Investigation, Formal analysis, Data curation, Conceptualization. **M.E. Penoff:** Writing – original draft, Visualization, Supervision, Methodology. **M.J. Galante:** Writing – review & editing, Writing – original draft, Validation, Supervision, Project administration, Investigation, Funding acquisition, Formal analysis, Data curation, Conceptualization.

Declaration of competing interest

The authors have no conflicts of interest to declare.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the National Research Council (CONICET), Argentina, the National University of Mar del Plata (UNMdP), Argentina, the National Scientific and Technological Agency (ANPCyT), Argentina, through PICT-2017-04539, PICT-2019-04517; PIP-12220130100247, PIP-11220200101244 and the support of Rocca Brothers Foundation, Argentina.

Data availability

Data will be made available on request.

References

[1] X. Huang, Y. Sun, S. Soh, Stimuli-responsive surfaces for tunable and reversible control of wettability, Adv. Mater. 27 (2015) 4062–4068, https://doi.org/10.1002/adma.201501578.
[2] Y. Ye, J. Huang, X. Wang, Fabrication of a self-cleaning surface via the thermosensitive copolymer brush of P(NIPAAm-PEGMA), ACS Appl. Mater. Interfaces 7 (2015) 22128–22136, https://doi.org/10.1021/acsami.5b07336.
[3] Pierre Marcasuzaa, CO_2-driven Reversible Wettability in a Reactive Hierarchically Patterned Bio-inspired Honeycomb Film — Polymer Chemistry, RSC Publishing, 2019. https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/PY/C9PY00488B (accessed November 16, 2022).
[4] Hongyao Yin, CO_2-triggered on/off wettability switching on bioinspired polylactic acid porous films for controllable bioadhesion, Biomacromolecules (2021), https://doi.org/10.1021/acs.biomac.1c00134 (accessed November 16, 2022).
[5] P. Marcasuzaa, M. Save, P. Gérard, L. Billon, When a pH-triggered nanopatterned shape transition drives the wettability of a hierarchically self-organized film: a bio-inspired effect of “sea anemone”, J. Colloid Interface Sci. 581 (2021) 96–101, https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.07.130.
[6] M.D. Manrique-Juárez, S. Rat, L. Salmon, G. Molnár, C.M. Quintero, L. Nicu, H. J. Shepherd, A. Bousseksou, Switchable molecule-based materials for micro- and nanoscale actuating applications: achievements and prospects, Coord. Chem. Rev. 308 (2016) 395–408, https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.04.005.
[7] Lian Ding, Azobenzene-incorporated single- and double-stranded polynorbornenes: facile synthesis and diverse photoresponsive property, Macromol. Chem. Phys. (2017), https://doi.org/10.1002/macp.201700245. Wiley Online Library (n.d.). (accessed September 26, 2024).
[8] Z. Yan, X. Ji, W. Wu, J. Wei, Y. Yu, Light-switchable behavior of a microarray of azobenzene liquid crystal polymer induced by photodeformation, Macromol. Rapid Commun. 33 (2012) 1362–1367, https://doi.org/10.1002/marc.201200303.
[9] Kunihiroichimura, Polarization photochromsm of polymer thin films and its applications, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A Mol. Cryst. Liq. Cryst. 298 (1997) 221–226, https://doi.org/10.1080/10587259708036164.
[10] T. Manaka, D. Taguchi, D. Nakamura, H. Higa, M. Iwamoto, Orientation of liquid crystal molecules on command surface LB monolayer studied by the surface potential and SHG technique, Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp. 257–258 (2005) 319–323, https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2004.10.022.
[11] I. Willner, V. Pardo-Yissar, E. Katz, K.T. Ranjit, A photoactivated ‘molecular train’ for optoelectronic applications: light-stimulated translocation of a β-cyclodextrin receptor within a stoppered azobenzene-alkyl chain supramolecular monolayer assembly on a Au-electrode, J. Electroanal. Chem. 497 (2001) 172–177, https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00455-1.
[12] F. Chaput, D. Riehl, Y. Levy, J.P. Boilot, Azo oxide gels for optical storage, Chem. Mater. 5 (1993) 589–591, https://doi.org/10.1021/cm00029a001.
[13] H. Rau, Photoisomerization of azobenzenes, in: J.F. Rabek (Ed.), Photochemistry and Photophysics, FL, Boca Raton, 1990, pp. 119–143.
[14] X. Wang, Azo Polymers, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2017, https://doi.org/10.1007/978-3-662-53424-3.
[15] R. Zhao, J. Mu, J. Bai, W. Zhao, P. Gong, L. Chen, N. Zhang, X. Shang, F. Liu, S. Yan, Smart responsive azo-copolymer with photoliquefaction for switchable adhesive application, ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 16678–16686, https://doi.org/10.1021/acsami.2c01556.
[16] H. Zhou, C. Xue, P. Weis, Y. Suzuki, S. Huang, K. Koynov, G.K. Auernhammer, R. Berger, H.-J. Butt, S. Wu, Photoswitching of glass transition temperatures of azobenzene-containing polymers induces reversible solid-to-liquid transitions, Nat. Chem. 9 (2017) 145–151, https://doi.org/10.1038/nchem.2625.
[17] Zhang, Light-switchable adhesion of azobenzene-containing siloxane-based tough adhesive, (n.d.). https://www.researchgate.net/publication/350570556_Light-Switchable_Adhesion_of_Azobenzene-Containing_Siloxane-Based_Tough_Adhesive (accessed September 27, 2024).
[18] Yang, A thermal and soft multi-nanopatterning of azopolymers: phototunable mechanical properties, (n.d.). https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31823474/ (accessed September 27, 2024).
[19] C.-S. Chuang, J.-A. Cheng, Y.-J. Huang, H.-F. Chang, F.-C. Chen, H.-P.D. Shieh, Organic thin-film transistors with color filtering functional gate insulators, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 053305, https://doi.org/10.1063/1.2966365.
[20] L. Frías Gallardo, P.E. Montemartini, M.E. Penoff, Enhanced slurry erosion resistance of low friction and highly hydrophobic halloysite-fluoro-polysilsesquioxane coatings, Wear 526–527 (2023) 204875, https://doi.org/10.1016/j.wear.2023.204875.
[21] G. Alessandrini, M. Aglietto, V. Castelvetro, F. Ciardelli, R. Peruzzi, L. Toniolo, Comparative evaluation of fluorinated and unfluorinated acrylic copolymers as water-repellent coating materials for stone, J. Appl. Polym. Sci. 76 (2000) 962–977, https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(20000509)76:6<962::AID-APP24>3.0.CO;2-Z.
[22] Y. Katano, H. Tomono, T. Nakajima, Surface property of polymer films with fluoroalkyl side chains, Macromolecules 27 (1994) 2342–2344, https://doi.org/10.1021/ma00086a060.

[23] L.A. Miccio, D.P. Fasce, W.H. Schreiner, P.E. Montemartini, P.A. Oyanguren, Influence of fluorinated acids bonding on surface properties of crosslinked epoxy-based polymers, Eur. Polym. J. 46 (2010) 744–753, https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.01.001.
[24] S. Saïdi, F. Guittard, C. Guimon, S. Géribaldi, Low surface energy perfluorooctyalkyl acrylate copolymers for surface modification of PET, Macromol. Chem. Phys. 206 (2005) 1098–1105, https://doi.org/10.1002/macp.200500015.
[25] D. Zhou, H. Teng, K. Koike, Y. Koike, Y. Okamoto, Copolymers of methyl methacrylate and fluoroalkyl methacrylates: effects of fluoroalkyl groups on the thermal and optical properties of the copolymers, J. Polym. Sci. A Polym. Chem. 46 (2008) 4748–4755, https://doi.org/10.1002/pola.22808.
[26] H.S. Lim, J.T. Han, D. Kwak, M. Jin, K. Cho, Photoreversibly switchable superhydrophobic surface with erasable and rewritable pattern, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 14458–14459, https://doi.org/10.1021/ja0655901.
[27] G. Möller, M. Harke, H. Motschmann, D. Prescher, Controlling microdroplet formation by light, Langmuir 14 (1998) 4955–4957, https://doi.org/10.1021/la980400o.
[28] K. Ishihara, A. Okazaki, N. Negishi, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka, Y. Sakurai, Photo-induced change in wettability and binding ability of azoaromatic polymers, J. Appl. Polym. Sci. 27 (1982) 239–245, https://doi.org/10.1002/app.1982.070270125.
[29] N. Sarkar, S. Bhattacharjee, S. Sivaram, Surface functionalization of poly(ethylene) with succinic anhydride: preparation, modification, and characterization, Langmuir 13 (1997) 4142–4149, https://doi.org/10.1021/la9610664.
[30] B. Stiller, Mater. Sci. Eng. C 8–9 (1999) 385–395.
[31] J.M. Herrera, M.E. Penoff, M.J. Galante, Reversible photo-controllable surface wettability of epoxy-polyurethane smart coating, Prog. Org. Coat. 179 (2023) 107509, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107509.
[32] L.A. Miccio, J. Otegui, M.E. Penoff, P.E. Montemartini, G.A. Schwartz, Fluorinated networks dynamics studied by means of broadband dielectric spectroscopy, J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015), https://doi.org/10.1002/app.42690.
[33] M.E. Penoff, G. Papagni, M.J. Yañez, P.E. Montemartini, P.A. Oyanguren, Synthesis and characterization of an epoxy based thermoset containing a fluorinated thermoplastic, J. Polym. Sci. B Polym. Phys. 45 (2007) 2781–2792, https://doi.org/10.1002/polb.21282.
[34] Uicich, Fluorinated-polyhedral oligomeric silsesquioxane (F-POSS) functionalized halloysite nanotubes (HNTs) as an antifouling additive for epoxy resin, J. Vinyl Addit. Technol. (2024), https://doi.org/10.1002/vnl.22081?af=R. Wiley Online Library, (n.d.). (accessed September 26, 2024).
[35] M. Penoff, W. Schreiner, P. Oyanguren, P. Montemartini, Fluorinated polyurethanes: XPS and AFM characterization, Macromol. Symp. 321–322 (2012) 186–190, https://doi.org/10.1002/masy.201251133.
[36] M. Moniruzzaman, P. Christogianni, G. Kister, Self-healing in epoxy thermoset polymer films triggered by UV light, Procedia Eng. 148 (2016) 114–121, https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.472.
[37] W.-C. Xu, S. Sun, S. Wu, Photoinduced reversible solid-to-liquid transitions for photoswitchable materials, Angew. Chem. Int. Ed. 58 (2019) 9712–9740, https://doi.org/10.1002/anie.201814441.
[38] Z.S. Wolfgang Knoll, Photoreactive Organic Thin Films, Elsevier, 2002, https://doi.org/10.1016/B978-0-12-635490-4.X5000-8.
[39] G.S. Kumar, D.C. Neckers, Photochemistry of azobenzene-containing polymers, Chem. Rev. 89 (1989) 1915–1925, https://doi.org/10.1021/cr00098a012.
[40] T. Ikeda, J.I. Mamiya, Y. Yu, Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers, Angew. Chem. Int. Ed. 46 (2007) 506–528, https://doi.org/10.1002/anie.200602372.
[41] M. Yamada, M. Kondo, J.I. Mamiya, Y. Yu, M. Kinoshita, C.J. Barrett, T. Ikeda, Photomobile polymer materials: towards light-driven plastic motors, Angew. Chem. Int. Ed. 47 (2008) 4986–4988, https://doi.org/10.1002/anie.200800760.
[42] L.A. Miccio, R. Liaño, P.E. Montemartini, P.A. Oyanguren, Partially fluorinated polymer networks: synthesis and structural characterization, J. Appl. Polym. Sci. 122 (2011) 608–616, https://doi.org/10.1002/app.34204.

CHAPTER 9

RECENT TRENDS IN THE SEARCH FOR MORE SUSTAINABLE POLYMERS

FEDERICO MORALES, GABRIELA CAMPOS, ALEJANDRA COSTANTINO, CAREN ROSALES, VALERIA PETTARIN[1]*

CARLOS RAMIREZ[2]

JESICA HERRERA[3]

Abstract

Since the industrial introduction of plastic materials, their use has been constantly increasing worldwide. Due to the wide versatility and properties of plastics, they have replaced many other materials in a wide range of applications. However, the marked growth has not been accompanied by an adequate recovery and recycling plan, currently leading to a large volume of garbage and no adequate solutions for the mismanaged plastic waste. This

[1]Polymer Science and Engineering Group, Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), University of Mar Del Plata - CONICET, Av. Colon 10850, 7600, Mar Del Plata, Argentina.
[2]Institute of Polymer Technology and Nanotechnology (ITPN), University of Buenos Aires - CONICET, Av. Las Heras 2214, C1127AAR, Buenos Aires, Argentina.
[3]Nanopolymers Group, Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), University of Mar Del Plata - CONICET, Av. Colon 10850, 7600, Mar Del Plata, Argentina.
* pettarin@fi.mdp.edu.ar

fact has generated a negative view of these materials, overshadowing the positive impact that they provide due to their numerous advantages in terms of low cost and products' protection. Nowadays, there is a strong interest in find a way to gain sustainability in the polymers field. To attain this goal, there are different approaches. The first one is to re-insert end-life polymers in the processing cycle by recycling. The second one is to extend the useful life of polymers by developing self-healing materials. Last one is to develop biodegradable polymers with good performance for short life applications. Through this chapter, the current situation, problems and future challenges of these aspects are discussed.

Introduction

Currently, our economic model is based on the extraction of materials from the earth to manufacture products, and ultimately dispose them as waste, i.e., a linear process. On the other hand, a circular economy aims to eliminate waste generation right from the start. Circular economy operates on three core principles: the elimination of waste and pollution, the recirculation of products and materials, and the regeneration of the ecosystem. This innovative approach decouples economic activity from the depletion of finite resources, prioritizing renewable energies and a shift to sustainable materials. It establishes a resilient system that benefits businesses, individuals, and the environment.

Within the circular economy, the emphasis is on ensuring that materials never reach the status of waste, and the natural environment is continually regenerated. Products and materials undergo several stages in a continuous cycle, including maintenance, reuse, repurposing, refurbishing, remanufacturing, recycling, and composting. This comprehensive approach not only addresses climate change but also tackles broader global challenges such as biodiversity loss, waste, and pollution. By disconnecting economic activity from the consumption of finite resources, the circular economy presents a holistic solution that promotes sustainability and environmental well-being (Geissdoerfer et al., 2017).

The Ellen MacArthur Foundation has introduced the butterfly diagram ("The butterfly diagram," n.d.), a visual representation highlighting the perpetual flow of materials within a circular economy. This model delineates two primary cycles: the technical cycle and the biological cycle. In the technical cycle, products and materials are sustained through practices like reuse, repair, remanufacturing, and recycling; while in the biological cycle, nutrients from biodegradable materials are reintroduced to the earth, contributing to the regeneration of nature. This chapter aims to

adapt the butterfly diagram to explain the integration of polymers into the framework of a circular economy. In Figure 1 an adaptation of this diagram to the purposes of this chapter is presented.

The technical cycle diagram reveals a series of smaller inner loops enveloped by larger outer loops. The inner loops serve as reservoirs where the highest intrinsic value of a product is preserved by maintaining its structural integrity. These inner loops should be prioritized over the outer loops, which illustrate the processes of dismantling and remanufacturing a product.

One strategy to maximize the value of a product is to prolong its useful life. In this context, exploring self-healing properties becomes pivotal, ensuring sustained product quality and preventing failure as materials undergo natural deterioration (Ekeocha et al., 2021). This is represented by the inner loop of the technical cycle, where the consumed energy is lower. The two outermost phase of the technical cycle are recycling: mechanical recycling and chemical recycling, which are performed when a product reaches the end of its functional life and becomes unusable. While recycling results in the loss of the inherent value, including the time and energy invested in its creation, it retains the value of the underlying materials. Recycling involves transforming a product or component into its fundamental materials and reprocessing them into new materials, with various methodologies available. Understanding and implementing these principles in the context of polymers can significantly contribute to the advance of a circular economy, raising sustainable practices and resource conservation (Bashirgonbadi et al., 2022; Meys et al., 2020).

The middle step in the recycling process involves mechanical recycling, where polymer waste streams are classified, followed by size reduction and extrusion/pelletization. Precise control of processing conditions is essential to enable many polymers to undergo multiple cycles of mechanical recycling without any loss in performance (Bashirgonbadi et al., 2022).

On the outermost step is chemical recycling, representing the final stage in a circular economy. This method, however, entails relinquishing the inherent value of a product as it is reduced to its fundamental materials. Chemical recycling, also known as tertiary recycling, is employed for polymers that no longer lend themselves to straightforward mechanical recycling methods. It often complements traditional recycling techniques, retaining significant value when the process is selective – allowing the extraction of monomeric raw materials from the polymer – unlike non-selective methods, as seen in pyrolytic strategies (Meys et al., 2020).

It's crucial to acknowledge from the outset that the effectiveness of each of these steps is optimized when products are specifically designed for their

intended recycling stage. This entails the design of products with materials that facilitate easy separation for recycling purposes (Schwabl et al., 2021).

On the other side, the biological cycle outlines processes that return nutrients to the soil and benefit in the regeneration of nature. The basis of the biological cycle is the concept of regeneration, where the aim is to return biological materials to the earth instead of wasting them. We should no longer focus solely on causing less harm to the environment but on how we can actively improve it (Venkatachalam and Palaniswamy, n.d.).

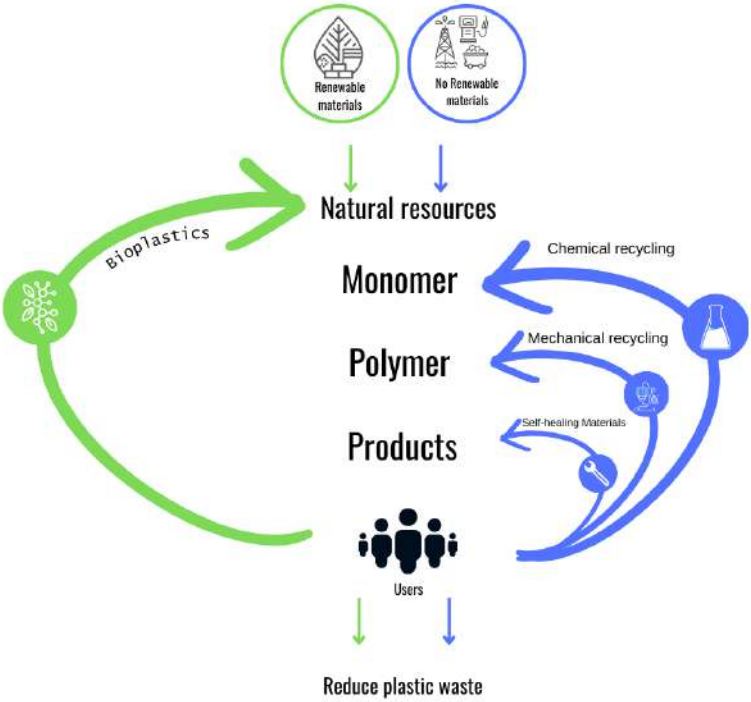


Figure 1. Adaptation of the butterfly diagram ("The butterfly diagram," n.d.) to polymer flow.

The role of plastic recycling, self-healing and biodegradable polymers in the circular economy are pivotal, contributing significantly to the global pollution reduction agenda. The environmental advantages linked to these technologies, such as diminishing the demand for virgin raw materials and mitigating greenhouse gas emissions, are critical considerations. Despite the

evident benefits, substantial challenges must be systematically addressed to enhance the effectiveness of plastic recycling and development of new polymer self-healing and biodegradable materials. Noteworthy among these challenges are the need for improved waste management infrastructure and advancements in the separation and classification of plastic waste to ensure optimal quality throughout the recycling process. Furthermore, fostering awareness and encouraging civic participation are indispensable for achieving a reduction in overall plastic consumption and ensuring the proper disposal of plastic waste.

Through this chapter, a deep insight into challenges and problems associated with polymer recycling and the development of self-healing and biodegradable polymers is presented.

Polymers' recycling: a critical view

It is clear that the consumption of plastic products in the world has been increasing at considerable rates since their massive commercialization in the mid-20th century (Vaid et al., 2021). It is expected that this trend will continue, with projections of nearly a 100% increase in consumption by 2030 (Schyns and Shaver, 2021). It is evident that plastic products have multiple advantages over materials historically used in certain massive applications, such as their chemically inert nature, ease of processing, low cost, among others. However, these advantages that seemed to be a blessing for the world in the beginning (as, among many other examples, the use of plastics as packaging facilitated the distribution, conservation, and preservation of food) are turning into a curse due to the enormous amount of waste and the absence of public and private policies regarding their final disposal. Quantitatively, this issue can be very clearly illustrated with the data obtained by the World Bank, which states that in only in 2016, 242 million tons of waste were produced, equivalent to 3.4 million adult blue whales or 1376 buildings like the Empire State Building (Banco Mundial, 2018). However, only 16% of the circulating plastics worldwide were collected for recycling during that year, while 40% went to landfills, and 25% were incinerated (Schyns and Shaver, 2021). It is important to consider as well, that a significant percentage of plastic waste that should end up in landfills, finds its way into oceans (Anjana et al., 2020) and soils(Zhang et al., 2023). These wastes undergo constant sun exposure that accelerates their aging and subsequent fragmentation (Khalid et al., 2023; Liu et al., 2018, 2022; Yuan et al., 2022), leading to the infamous microplastics (Hale et al., 2020), a highly current issue that holds a significant place on the global environmental agenda (Bhat, 2023; Bhat et al., 2022; Wright et al.,

2013). Microplastics are small plastic particles ranging from 1 micron to 5 millimeters, which can be particularly harmful to ecosystems and especially to animal and human life. This is primarily because they enter the food chain through direct ingestion (Wang et al., 2020) and cause damage to organs due to their incorporation and accumulation in different tissues (Kutralam-Muniasamy et al., 2024). It is then clear that the environmental but also human consequences are of unprecedented severity. That is why having a clear understanding of the current situation and evaluating different alternatives to solve plastic waste problems is essential.

Using the UK as an example, it is estimated that 40% of the plastic waste collected between 2015-2016 was PET, followed by 22% of PP and 10.2% of PE, primarily coming from the packaging industry. It is evident that these three commodities, constituting at least 70% of the polymeric waste, predominantly govern the plastic market. PET and high-density PE are primarily used for food product bottles and household cleaning products. Conversely, films are generally made from low-density polyethylene, and also single-use plastic bags are primarily made from low-density PE (Schyns and Shaver, 2021). These examples highlight the extensive use of these types of thermoplastic polymers.

Various nations are adopting different alternatives to mitigate the negative impacts of pollution from these commodities, ranging broadly from replacing polymers from conventional sources with biobased plastics (Wojnowska-Baryła et al., 2020) to partially banning single-use plastic products (Xanthos and Walker, 2017). However, the truth is that neither replacing with bioplastics nor banning single-use plastics solve the problem or fulfill massive demands. Additionally, some of these perspectives may not be economically feasible in current terms. That is why a profound paradigm shift is needed: moving from a linear economy to a circular one shouldn't just remain a superficial discussion but should entail a set of actions to be concretely implemented.

The circular economy model for thermoplastic commodities involves recycling and reprocessing plastic waste into new products (Iacovidou et al., 2017). However, the engineering of thermoplastic recycling doesn't have a single approach; on the contrary, there are various technological methods that are appealing depending on the economic development of a region, available technology, and the type of material (Darko et al., 2023). Understanding this last point in depth is key to make feasible the implementation of the circular economy model.

The current recycling methods are primarily divided into two types: mechanical and chemical recycling, and a schematic representation is presented in Figure 2.

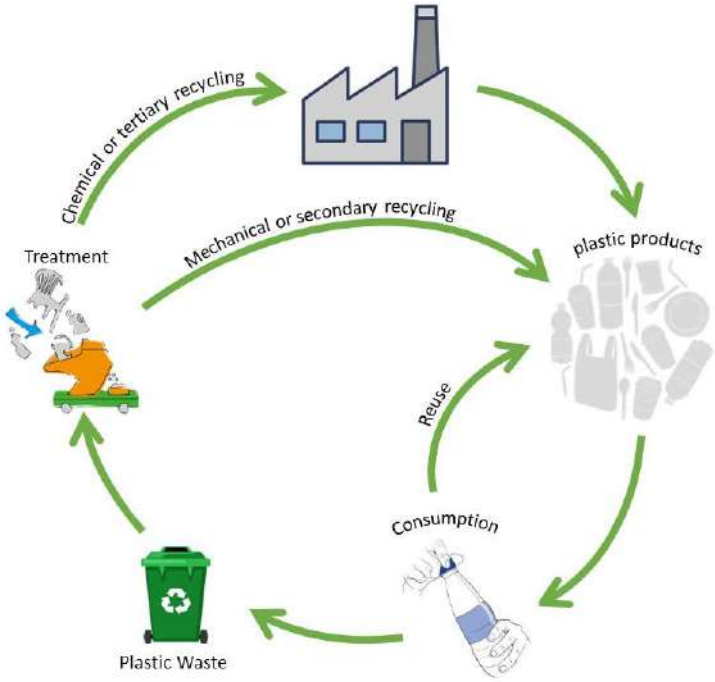


Figure 2. Schematic representation of mechanical and chemical recycling cycles.

Mechanical recycling, also known as secondary recycling, involves at least a transformation process in a molten state of plastic waste, typically extrusion but can also encompass other methods such as compression and injection. The thermo-oxidative atmosphere during extrusion, coupled with the high shear stresses the polymer undergoes, can generate chain scission, chain branching, or crosslinking of the polymeric material (Gryn'ova et al., 2010; Oblak et al., 2015; Vera-Sorroche et al., 2013). These degradative processes often affect the final mechanical properties and processability of thermoplastic polymers. For instance, polypropylene (PP) experiences a decrease in its elongation at break, tensile strength, and impact resistance. Meanwhile, high-density polyethylene (HDPE) undergoes a reduction in its tensile strength, and linear low-density polyethylene (LLDPE) experiences a significant decrease in elongation at break. A multitude of issues has been reported also for poly ethylene therephtalate (PET) in this regard (Schyns and Shaver, 2021). However, the impact of successive processing can be mitigated by adopting various strategies, ranging from choosing optimal

extrusion conditions to using additives that enhance final products performance. Optimizing processing conditions is crucial considering that high screw rotation speeds and temperatures considerably accelerate chain scission, resulting in thermoplastic materials that are impossible to process (Berk, 2018; La Mantia and Vinci, 1994; Oblak et al., 2015). Furthermore, mechanical recycling presents additional challenges since plastic waste are rarely used in their pure form and are affected by the addition of additives that can hinder their reprocessing (Hahladakis and Iacovidou, 2019). For example, pigments used to color packaging can negatively affect the recycling process by accelerating degradation. Additionally, there might be the presence of volatile compounds due to inks from printing and plastic or paper labels in the starting material. Plastic lubricants based on fatty acids have also the potential to oxidize during reprocessing, resulting in undesirable odors (Faraca and Astrup, 2019; Hahladakis and Iacovidou, 2019; Horodytska et al., 2018).

Considering the information presented, it is evident that mechanical plastic recycling poses significant challenges that require ongoing research to improve the viability of this approach to the issue of plastic waste.

Chemical recycling involves depolymerizing polymer waste by breaking it down under controlled conditions to revert it to its initial state. Subsequently, these materials are purified and subjected to a repolymerization process to create polymer materials with quality akin to virgin materials. Although this technique appears highly promising, it encounters significant challenges. Some easily depolymerizable polymers often exhibit undesirable thermal and mechanical properties, compromising the overall performance upon depolymerization (Hong and Chen, 2017). Additionally, achieving complete raw material recycling in the depolymerization process remains uncommon; efficiency and performance vary based on factors such as the quality of recycled plastics and processing conditions, limiting the amount of material that can be recycled and used in the production of new products. Many of the chemical recycling techniques, viable at the laboratory scale, face challenges in industrial scalability (Zero Waste Europe, 2019). Another challenge lies in high costs and energy consumption associated with the inclusion of solvents and catalysts, requiring additional steps for isolation and purification. The energy consumption and chemical inputs needed for these processes could potentially counteract the environmental benefits of recycling. This raises questions about the long-term viability in terms of its environmental footprint and its actual contribution to the circular economy (Karayannidis and Achilias, 2007; Miskolczi et al., 2004). Pyrolysis, gasification, catalytic cracking, and hydrocracking are some examples of chemical recycling

techniques used for polyolefins and PET. However, these techniques encounter limitations depending on the polymer nature. For instance, pyrolysis of PE and PP has a narrow processing window: at low temperatures, PE tends to branch, reducing its mechanical properties, whereas at high temperatures, undesirable gaseous products are released (Almeida and Marques, 2016). Gasification can be costly for PE and is only studied at the laboratory level for PP (Syngas from steam gasification of polyethylene in a conical spouted bed reactor and Air gasification of polypropylene plastic waste in fluidized bed gasifier). Regarding PET, pyrolysis generates unintended reaction products such as acids and gases (Sharuddin et al., 2017). Gasification, tested only at the laboratory level, proves costly (Rathnayake et al., 2014); catalytic cracking exhibits low yields (Alfernando et al., 2020), and hydrocracking remains underexplored due to its complexity (Chang, 2023; Liu et al., 2021).

In conclusion, the rapid increase in plastic product consumption has resulted in a severe environmental crisis. Plastic material usage has numerous advantages, such as easy handling and low waste cost. However, inadequate plastic waste management leads to the accumulation of substantial amounts of these residues. Millions of tons of plastic waste are generated each year, but only a small fraction is properly recycled. Plastic presence in oceans and soil leads to microplastics, particles posing a serious risk to ecosystems and human health. Due to the lack of effective guidelines and viable solutions, alternatives like mechanical and chemical recycling are being explored.

While mechanical recycling is a common practice for managing plastic waste, it still faces ongoing issues, such as property degradation and the presence of problematic additives causing recycling challenges. On the other hand, chemical recycling, while appearing promising, encounters significant obstacles, including undesirable properties of easily depolymerizable polymers, the lack of complete raw material recovery efficiency, and associated high costs and energy consumption. Although recycling emerges as a feasible option in numerous waste plastic management scenarios, it is essential to acknowledge the inherent limitations of these processes.

The introduction of circular economy models for plastics, where plastic waste is recycled and processed for new products, is presented as a key solution. However, the selection of specific technical methods and overcoming technical and economic challenges are crucial for the successful implementation of this approach. Ultimately, a fundamental paradigm shift from a linear to a circular economy that comprehensively addresses plastic waste management is essential. This requires not only

considering alternatives like bioplastics and banning single-use products but also a realistic and practical approach to addressing the enormous demand for plastics in today's society. Moreover, continued research is crucial to overcoming obstacles presented by different types of recycling, both mechanical and chemical.

Self-Healing Polymers: Advances and Challenges

To overcome challenges in polymer production, innovative approaches are being developed. "Self-healing plastics" have been created to be capable of repairing cracks and fissures, potentially leading to the production of sustainable and durable plastics that do not need to be discarded or recycled (AP, 2022). Self-healing polymers are then materials with the ability to restore their integrity after sustaining damage. These materials have shown significant advances in various fields, including aerospace, automotive, and biomedical industries. This section describes such materials, emphasizing recent developments and addressing the challenges facing this technology, particularly in its applications at industrial levels.

Classification of Self-Healing Materials

Materials with self-healing capabilities can be categorized as extrinsic or intrinsic. Extrinsic self-healing involves the incorporation of pre-loaded healing agents, often carried within microcapsules or microvascular fibers (Ekeocha et al., 2021). These agents are activated upon a rupture, releasing repairing substances that respond to bind damaged surfaces. Microcapsules are specifically designed to fill small cracks, and the repair process occurs only in regions where the capsules have fractured. On the other hand, microvascular materials can transport a larger quantity of healing fluid compared to capsules, delivering healing agents through a microvascular network, facilitating the repair of repetitive damages and the renewal of larger areas. However, extrinsic methods are irreversible, and the integration of microcapsules or microvascular materials presents additional technical challenges in maintaining a balance between processing, interfaces, mechanical properties, and other functional aspects of the compounds.

Conversely, intrinsic self-healing mechanisms in polymers involve the use of reversible dynamic covalent bonds or supramolecular interactions within the polymer structure. These bonds and interactions can participate in and remodel microstructures under specific conditions, allowing the polymer to undergo multiple cycles of autonomous self-repair. Dynamic

covalent bonds, including associative or dissociative exchange reactions such as disulfide metathesis, imine transamination, radical-based exchange systems, or reversible Diels-Alder (DA) reactions, are employed to achieve intrinsic self-healing in polymers (Byrne Prudente et al., 2023; Williams, 2013). Supramolecular interactions encompass hydrogen or halogen bonding, ionic interactions, π interactions, host-guest interactions, metal-ligand interactions, and hydrophobic interactions. Additionally, through the surface functionalization of nanoparticles, exchange reactions can occur at the interfaces of nanoparticles and polymeric matrices, facilitating self-healing at these interfaces. The intrinsic self-healing capability of a polymer depends on the mobility of its chain and the exchange kinetics of its dynamic bonds. However, to repair damage such as a mechanical crack, close contact between the separated surfaces is typically essential to enable polymer chains to interact, diffuse, or react.

Advantages and Challenges of Self-Healing Polymers

Polymers with self-healing capabilities are promising for efficient operation in extreme environments, reducing the need for human intervention in repairs during high-risk situations. Their use can decrease costs associated with expensive repairs of inaccessible components, extending the lifespan and maintaining operational performance. Extrinsic self-healing methods offer notable efficiencies but are limited to a single healing operation. Extrinsic microvascular networks allow for multiple self-healing events, but their manufacturing is complex. Intrinsic self-healing, based on macromolecular design, employs dynamic covalent bonds or non-covalent interactions, theoretically allowing for an infinite number of self-healing cycles. Despite advances in synthetic polymer chemistry, there are limited reports on the application of techniques such as reversible polymerization in the development of polymers for extreme environments. Future research is suggested to focus on harnessing the synthetic control provided by techniques like reversible transfer fragment polymerization to design polymers with distributed dynamic bonding functionalities along each polymer chain or confined within individual blocks or terminal groups of large dendritic structures. These techniques offer the potential to expand and optimize results obtained through the functionalization of commercial materials to enable the mass production and cost-effective processing of self-healing polymers.

An inherent challenge with self-healing polymers lies in the temperature dependency to activate the self-healing process, which may be impractical in certain procedures where the use of heat is not a viable option (SINC,

2018). In this context, the challenge arises to explore alternative external stimuli to heat. Among various options, light emerges as an effective alternative due to its ability to be activated remotely. Moreover, the process can be easily controlled by turning the lamp on and off.

A prominent example of this current trend is the modification of polymers using azobenzene. Azobenzenes are photosensitive molecules that, when exposed to ultraviolet light radiation, absorb a photon of light and undergo isomerization from a stable state (trans) to a metastable state (cis). This leads to changes in the molecule's geometry, color, and dipole moment. This phenomenon converts light energy into mechanical work, generating molecular movements that are presumed to induce macroscopic movements in the material. Moreover, isomerization can influence other properties of the system, such as roughness and wettability (Herrera et al., 2023). These changes can be observed schematically in Figure 3, which includes an increase in contact area and enhanced wettability due to the reduction of roughness pillars and an increase in distance between the roughness pillars observed on the surface of coatings irradiated with a 365 nm LED, 700 mA, and intensity of $I = 30$ mW cm^{-2}.

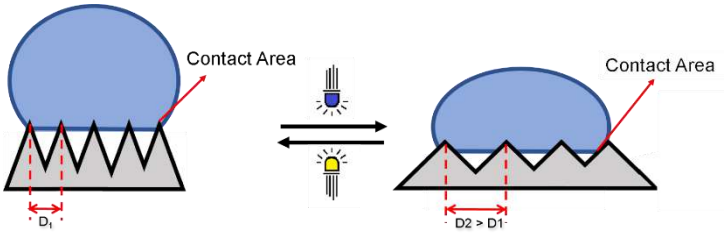


Figure 3. Reversible reduction of roughness under UV-visible light effect. Scheme of contact angles before and after irradiation.

A particular case of these systems is epoxy resins modified with azophenol (AZO), a molecule belonging to the azobenzene family that possesses a phenol group as a substituent (Campos et al., 2024). An effective self-healing of the system with 10% w/w of AZO was reported, with a scratch size of 23.2 μm. After 7 minutes of UV irradiation, a recovery of approximately 80% was observed. Complete recovery of the scratch occurred after 10 minutes of UV irradiation, achieving an excellent degree of recovery (Figure 4). UV irradiation was performed using a 365 nm LED, 700 mA, and an intensity of $I = 30$ mW cm^{-2}.

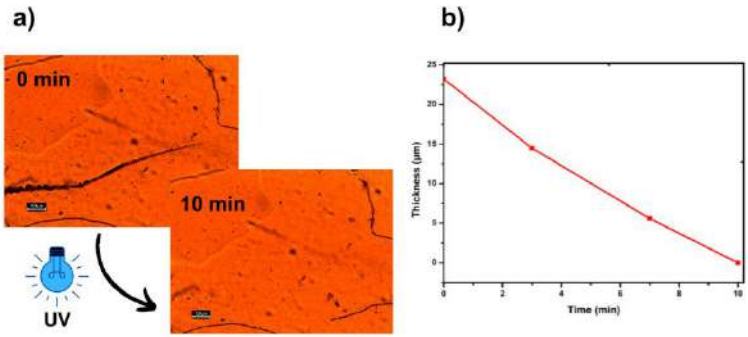


Figure 4. a) Microscope images of the scratch after 10 minutes of UV irradiation b) Variation in scratch depth over time in profilometry test.

These types of self-healing polymers show promising results as a method for remote and localized repair. However, it is crucial to consider variables that affect the system, such as the power and irradiance of the lamp, irradiation distance, the chemical structure of the system, and the depth of both the scratch and the material to be repaired.

On the other hand, the production of self-healing polymers can have various environmental consequences, both positive and negative. The use of these materials may reduce waste generation, as their self-healing capability can extend their lifespan and reduce the need for replacement. This could contribute to the reduction of resource consumption and waste generation. Additionally, some self-healing polymers are being developed from renewable sources, which could decrease dependence on fossil fuels and mitigate the environmental impact associated with their extraction and processing. However, the production of self-healing polymers may also have negative impacts on the environment. The manufacturing process of these materials may require the use of chemicals and energy, potentially generating emissions and waste. Furthermore, the degradation of some self-healing polymers could release toxic substances into the environment. For instance, some self-healing polymers based on polyurethane contain isocyanates, which are toxic and carcinogenic compounds (Hernández-Sampelayo et al., 2017).

In conclusion, the self-healing capability of materials represents a promising innovation that, despite significant advances, faces crucial challenges. Striking the right balance between repair time and efficiency, preserving the original properties of the material, optimizing production

costs, and ensuring environmental sustainability are key aspects that need addressing. While self-healing materials offer advantages in waste reduction and decreasing reliance on fossil fuels, it is essential to mitigate their environmental impact at all stages, from raw material extraction to final disposal. Despite current progress, scientific challenges persist and need to be overcome, including repair time and efficiency, the repeatability of the process, and the optimization of production costs. In summary, self-healing polymers demonstrate significant potential in various applications but are still in the research phase to enhance their properties and reduce production costs.

Bioplastics and its life cycle assessment, a critical perspective

As mentioned throughout this chapter, several alternatives lead to optimizing and reducing the worldwide waste produced by consuming plastics and polymeric materials. The next alternative proposed in this chapter corresponds to the use of polymers that could be biodegradable and environmentally friendly, known as bioplastics or biobased polymers. Research on these materials has been ongoing for more than a century, but their massive production and use are still in the process of development (Ali et al., 2023). The European Bioplastics organizations defines and classifies bioplastics as:

> "Plastics based in renewable sources or plastics which are biodegradable or compostable".

The biodegradation process is possible when the polymer can be decomposed in carbon dioxide (CO_2), methane, water, organic compounds, or biomass through an enzymatic process made by microorganisms. It is also possible to compost several plastic materials under controlled conditions (Lackner, 2019). According to the aforementioned definition, it is possible to classify polymers as shown in figure 5.

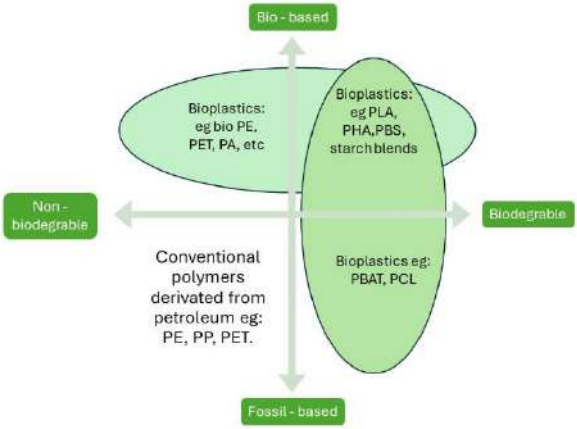


Figure 5. Bioplastics classification, adapted from (Lackner, 2019).

Following Figure 5, bioplastics can be classified into three main categories. The first category includes those that could be produced from biomass, such as corn fermentation, starch, and lignocellulosic components. These bioplastics could be degraded by soil or under specific conditions, for example, polylactic acid (PLA). The second group comprises those whose monomers could be produced by biomass, such as biopolyethylene and biopolyethylene terephthalate. These bioplastics share properties with their fossil-based counterparts, but they are not biodegradable. The third group consists of fossil-based polymers that can be biodegradable through the action of microorganisms and bacteria, for example: polycaprolactone (PCL) (Ali et al., 2023; Costa et al., 2023).

In 2021 the total production of bioplastics was 2.36 million tonnes, of which 1.55 million tonnes correspond to biodegradable materials and 0.86 million tonnes were materials produced from biomass but not biodegradable and it is expected that bioplastic demands increase to 7.5 million tonnes in 2026 (Ali et al., 2022).

Among biobased and biodegradable plastics currently used in industries it is possible to highlight polylactic acid (PLA), polyhydroxy-alkenoates (PHA) and thermoplastic starch (TPS), which to 2020 represented 40% of bioplastic market and their main applications are packaging for food industries, biomedical implants and also construction industry (Van Roijen and Miller, 2022).

On the other hand, the increasing interest in the use of natural resources, processes, and methodologies to produce bioplastics responds to the growing concern about the effects on the environment produced by plastic

waste and their greenhouse gas emissions, leading to the transition to circular economy (Chong et al., 2021). Even though the concept of circular bioeconomy and biorefinery as a main producer of biomass have the potential to establish a guide or direction for the transition to further sustainable production and consumption of bioplastics, there is still a lot to develop and research (Ali et al., 2022).

The main objective of this section is to make an objective and critical review of literature in terms of the production of bioplastics, main uses, gaps in current research, and limitations in terms of the life cycle of these polymers.

Bioplastics used in industry

As it was mentioned before, the worldwide interest in using bioplastics as a potential substitute for conventional polymers and working towards a transition to an economy with a circular approach has increased in recent years. These materials are the focus of the EU to sustainability goals established in 2020 (Surendren et al., 2022), which is why this chapter section will discuss the main bio-based biopolymers giving a general perspective about properties, data production, and uses in different industries. These biopolymers are:

- Starch: is a natural polymer that can be obtained from different sources such as potato, corn, or wheat. It is a polysaccharide that is primarily composed of two components: amylose and amylopectin. It is mainly used with plasticizers such as polyols to increase its processability in comparison with native starch, and it is known as thermoplastic starch (TPS). To enhance its properties and applications, it is common to mix TPS with other polyesters, for instance, PLA. The main industries that use this polymer are textile, packaging, pharmaceutical and biomedical (Ali et al., 2023). In 2023, its production reached 201.48 kilotonnes, and it is expected that by 2028 its Compound Annual Growth Rate (CAGR) will increase 8.79% reaching an annual production of 306.94 kilotonnes, with Europe being its main market. Novamont, BIOTEC, Kurakay Co. Ltd and AGRANA Beteiligungs AG are its main producer and commercializer companies (“Thermoplastic Starch Market - TPS Size, Share & Industry Analysis,” n.d.).
- Polylactid Acid (PLA): is a thermoplastic linear aliphatic polyester, produced by the fermentation of plant-derivaded carbohydrates like sugars or starch (Ali et al., 2023). Due to its easy processability, it

is widely used in the packaging industry, serving as a great replacement for commercial polymers such as polyethylene or polypropylene. However, its mechanical properties are lower in comparison with those commercial polymers. Therefore, recent research aims to improve its properties using reinforcement materials. Moreover, PLA has excellent biocompatibility, making it perfect for use in industries such as bioengineering and biomedicine (Ali et al., 2022). In 2023, the PLA industry reached a value of 1.5 billion USD and it is estimated that by 2028, its Compound Annual Growth Rate (CAGR) will increase 17.1% reaching a value of 3.3 billion USD. Nature World LLC, Total Energies Corbion and BASF SE, are its main producers, and they have adapted and develop technologies and growing strategies to expand the market of PLA ("Biodegradable Plastics Market Size, Industry Share Growth Forecast, Global Trends Report, [Latest]," n.d.).

- Bio-polyethylene (Bio-PE): is currently produced by the production of ethanol from food crops like sugarcane, which is catalytically dehydrated to yield ethylene and then polymerized to obtain polyethylene. Its applications are the same as fossil-derivate polyethylene, including cosmetic, packaging and toys industries (Siracusa and Blanco, 2020). By 2022 its market size was almost 500 millions USD, with an expected Compound Annual Growth Rate (CAGR) of 15%, reaching a projected value by 2032 of 1.9 billion USD ("Bio-based Polyethylene Market Trends | Forecasts Report, 2032," n.d.).
- Bio polyethylene terephthalate (Bio-PET): as it counterpart fossil-bases, it is a thermoplastic polymer, with excellent mechanical properties for bottles industry. It comes from the production of ethanol from food crops (same as polyethylene) which is then dehydrated and oxidated to obtain ethylene oxide and hydrolyzed to produce mono-ethylene glycol bio-based, which is one of the monomers to produce bio-PET (Tsiropoulos et al., 2015). Its main applications goes from packaging to textile industries. Even though, by 2020, around 7 million tonnes of bio-ethalnol were produced, this material has not been completely industrialized due to the high production costs involved. However, it is expected that its synthesis increase in the next few years (Ali et al., 2023).

Disadvantages of bioplastics in industry and its perspectives

Throughout this section, the need to use bio-based plastics and biodegradable polymers has been emphasized, as well as how the market is attempting to create and develop new technologies to achieve this goal. However, the question of what hinders industry from making massive use of these biopolymers and technologies is still under discussion.

The first approach to answer this question corresponds to the production costs of bioplastics in comparison with synthetic polymers. For example by 2018 the production costs for low-density polyethylene (LDPE) was 1.12 EUR/kg, in comparison with the production costs of PLA, which was 1.72 EUR/kg, which represent a difference of 34%. This is due to the fact that the technology for the production of fossil-based polymers is well established and consolidates, making their mass production faster in comparison to the production of biopolymers (Costa et al., 2023).

Secondly, Life Cycle Assessment is a methodology that allows engineers to study how the product will impact in every step of the supply chain management (from cradle to grave), including the environment, economy, and society (Atiwesh et al., 2021). According to already carried out LCAs studies of different biopolymers, in comparison with the ones of conventional polymers, stated that even though in many cases bio-polymers save fossil energy resources (decreasing its consumption in 4%) and prevent greenhouse gas emission, they cause more acidification, eutrophication, and ozone layer depletion (Garraín et al., 2007). Moreover, its massive production could reduce the available resource reserve of food since agriculture products and semiproducts are raw materials for the production of bioplastics (Costa et al., 2023).

Another important aspect that should be mentioned is the availability of biodegradation of biopolymers. Even though there are some bioplastics, eg: starch and its derivates, which can degrade in the presence only of water and/or oxygen, there are others like PLA which require certain conditions to be able to degrade (industrial compost, with a minimum temperature of 60 ºC and a lot of moisture) (Costa et al., 2023; Reddy et al., 2013).

Finally, and not less important, if bioplastics are not disposed correctly, the recycling process will be contaminated, making it more expensive and more difficult. Besides, non-biodegradable biopolymers have the same recycling problems as their synthetic counterpart which were already discussed in this chapter (Costa et al., 2023).

After all this discussion, it is clearly seen that a transition to a greener production of plastics still lacks from enough support mechanisms for companies, such as government regulations and monetary inducement to

reduce not only the production costs but also to develop alternatives that could enhance the use of bioplastics. Also, it is important to educate consumers on recycling and biodegradation topics, as for example using labels to differente bio-based and biodegradable polymers, to raise awareness among end-users, and facilitate the implementation of waste treatment processes of these materials (Costa et al., 2023; Yeh et al., 2015).

Conclusions

After all the discussion previously developed, it is evident that the transition to a circular economy for polymers represents a paradigm shift in our approach to resource management and environmental stewardship. The principles of the circular economy, including the elimination of waste, the recirculation of products and materials, and the regeneration of the ecosystem, offer a comprehensive framework for sustainable development.

Within this framework, the integration of polymers presents both opportunities and challenges. Maximizing the value of polymer products through strategies such as self-healing properties and mechanical and chemical recycling holds promise for reducing waste and conserving resources. However, realizing these benefits requires concerted efforts across multiple fronts.

Key challenges, such as improving waste management infrastructure, enhancing recycling technologies, and promoting awareness and civic participation, must be addressed to unlock the full potential of polymers within the circular economy. Additionally, the design of products with materials that facilitate easy separation for recycling purposes is crucial for optimizing the effectiveness of recycling processes.

In summary, while the journey towards a circular economy for polymers may be fraught with obstacles, it also presents unprecedented opportunities for innovation, collaboration, and positive environmental impact. By embracing the principles of circularity and taking proactive steps to address existing challenges, we can pave the way for a more sustainable and prosperous future for generations to come.

References

Alfernando, O., Nugraha, F.D.A., Prabasari, I.G., Haviz, M., Nazarudin, 2020. Thermal Cracking of Polyethylene Terepthalate (PET) Plastic Waste. J. Phys.: Conf. Ser. 1567, 022023. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1567/2/022023

Ali, S.S., Abdelkarim, E.A., Elsamahy, T., Al-Tohamy, R., Li, F., Kornaros, M., Zuorro, A., Zhu, D., Sun, J., 2023. Bioplastic production in terms of life cycle assessment: A state-of-the-art review. Environmental Science and Ecotechnology 15, 100254. https://doi.org/10.1016/j.ese.2023.100254

Ali, S.S., Elsamahy, T., Abdelkarim, E.A., Al-Tohamy, R., Kornaros, M., Ruiz, H.A., Zhao, T., Li, F., Sun, J., 2022. Biowastes for biodegradable bioplastics production and end-of-life scenarios in circular bioeconomy and biorefinery concept. Bioresource Technology 363. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2022.127869

Almeida, D., Marques, M. de F., 2016. Thermal and catalytic pyrolysis of plastic waste. Polímeros 26, 44–51. https://doi.org/10.1590/0104-1428.2100

Anjana, G.K., K., A., M., H., K., S., G., D., 2020. Review on plastic wastes in marine environment – Biodegradation and biotechnological solutions. Marine Pollution Bulletin 150, 110733. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2019.110733

AP, R., 2022. Científicos crean "plásticos autorreparables" que reducen los desechos. Ambiente Plástico. URL https://ambienteplastico.com/cientificos-crean-plasticos-autorreparables-que-reducen-los-desechos/ (accessed 12.21.23).

Atiwesh, G., Mikhael, A., Parrish, C.C., Banoub, J., Le, T.A.T., 2021. Environmental impact of bioplastic use: A review. Heliyon 7, e07918. https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2021.e07918

Banco Mundial, 2018. Los desechos 2.0: Un panorama mundial de la gestión de desechos sólidos hasta 2050 [WWW Document]. World Bank. URL https://www.bancomundial.org/es/news/infographic/2018/09/20/what-a-waste-20-a-global-snapshot-of-solid-waste-management-to-2050 (accessed 12.19.23).

Bashirgonbadi, A., Saputra Lase, I., Delva, L., Van Geem, K.M., De Meester, S., Ragaert, K., 2022. Quality evaluation and economic assessment of an improved mechanical recycling process for post-consumer flexible plastics. Waste Management 153, 41–51. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2022.08.018

Berk, Z., 2018. Food Process Engineering and Technology. Academic Press.

Bhat, M.A., 2023. Indoor microplastics: a comprehensive review and bibliometric analysis. Environ Sci Pollut Res 30, 121269–121291. https://doi.org/10.1007/s11356-023-30902-0

Bhat, S.A., Cui, G., Yaseera, N., Lei, X., Ameen, F., Li, F., 2022. Removal Potential of Microplastics in Organic Solid Wastes via Biological Treatment Approaches, in: Microbial Biotechnology. John Wiley & Sons, Ltd, pp. 255–263. https://doi.org/10.1002/9781119834489.ch14

Bio-based Polyethylene Market Trends | Forecasts Report, 2032 [WWW Document], n.d. . Global Market Insights Inc. URL https://www.gminsights.com/industry-analysis/bio-based-polyethylene-market (accessed 2.28.24).

Biodegradable Plastics Market Size, Industry Share Growth Forecast, Global Trends Report, [Latest] [WWW Document], n.d. . MarketsandMarkets. URL https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/biodegradable-plastics-93.html (accessed 2.28.24).

Byrne Prudente, T.E., Mauro, D., Puig, J., Altuna, F., Da Ros, T., Hoppe, C., 2023. C | Free Full-Text | Synthesis and Processing of Near Infrared—Activated Vitrimer Nanocomposite Films Modified with β-Hydroxyester-Functionalized Multi-Walled Carbon Nanotubes.

Campos, G.C., Sáiz, L.M., Pettarin, V., Zucchi, I.A., Galante, M.J., 2024. Self-healing recyclable polymers based on azobenzenes with thermoset like behaviour. Polymer 290, 126560. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126560

Chang, S.H., 2023. Plastic waste as pyrolysis feedstock for plastic oil production: A review. Sci Total Environ 877, 162719. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.162719

Chong, J.W.R., Khoo, K.S., Yew, G.Y., Leong, W.H., Lim, J.W., Lam, M.K., Ho, Y.C., Ng, H.S., Munawaroh, H.S.H., Show, P.L., 2021. Advances in production of bioplastics by microalgae using food waste hydrolysate and wastewater: A review. Bioresource Technology 342, 125947. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125947

Costa, A., Encarnação, T., Tavares, R., Todo Bom, T., Mateus, A., 2023. Bioplastics: Innovation for Green Transition. Polymers 15. https://doi.org/10.3390/polym15030517

Darko, C., Yung, P.W.S., Chen, A., Acquaye, A., 2023. Review and recommendations for sustainable pathways of recycling commodity plastic waste across different economic regions. Resources, Environment and Sustainability 14, 100134. https://doi.org/10.1016/j.resenv.2023.100134

Ekeocha, J., Ellingford, C., Pan, M., Wemyss, A.M., Bowen, C., Wan, C., 2021. Challenges and Opportunities of Self-Healing Polymers and Devices for Extreme and Hostile Environments. Advanced Materials 33, 2008052. https://doi.org/10.1002/adma.202008052

Faraca, G., Astrup, T., 2019. Plastic waste from recycling centres: Characterisation and evaluation of plastic recyclability. Waste Management 95, 388–398. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.06.038

Garraín, D., Vidal, R., Martínez, P., Franco, V., González, R., 2007. How "green" are biopolymers? Proceedings of ICED 2007, the 16th International Conference on Engineering Design DS 42, 1–11.

Geissdoerfer, M., Savaget, P., Bocken, N.M.P., Hultink, E.J., 2017. The Circular Economy – A new sustainability paradigm? Journal of Cleaner Production 143, 757–768. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.048

Gryn'ova, G., Hodgson, J., Coote, M., 2010. Revising the mechanism of polymer autooxidation. Organic & biomolecular chemistry 9, 480–90. https://doi.org/10.1039/c0ob00596g

Hahladakis, J.N., Iacovidou, E., 2019. An overview of the challenges and trade-offs in closing the loop of post-consumer plastic waste (PCPW): Focus on recycling. Journal of Hazardous Materials 380, 120887. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.120887

Hale, R.C., Seeley, M., La Guardia, M.J., 2020. A Global Perspective on Microplastics - Hale - 2020 - Journal of Geophysical Research: Oceans - Wiley Online Library [WWW Document]. URL https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1029/2018JC014719 (accessed 12.19.23).

Hernández-Sampelayo, A., Marcos-Fernández, A., Navarro, R., Seoane-Rivero, R., Cuevas, J., 2017. Recubrimientos autorreparables depoliuretanos empleados en el sector del automóvil.

Herrera, J.M., Penoff, M.E., Galante, M.J., 2023. Reversible photo-controllable surface wettability of epoxy-polyurethane smart coating. Progress in Organic Coatings 179, 107509. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107509

Hong, M., Chen, E.Y.-X., 2017. Chemically recyclable polymers: a circular economy approach to sustainability. Green Chem. 19, 3692–3706. https://doi.org/10.1039/C7GC01496A

Horodytska, O., Valdés, F.J., Fullana, A., 2018. Plastic flexible films waste management – A state of art review. Waste Management 77, 413–425. https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.04.023

Iacovidou, E., Velis, C.A., Purnell, P., Zwirner, O., Brown, A., Hahladakis, J., Millward-Hopkins, J., Williams, P.T., 2017. Metrics for optimising the multi-dimensional value of resources recovered from waste in a circular economy: A critical review. Journal of Cleaner Production 166, 910–938. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.100

Karayannidis, G.P., Achilias, D.S., 2007. Chemical Recycling of Poly(ethylene terephthalate). Macromolecular Materials and Engineering 292, 128–146. https://doi.org/10.1002/mame.200600341

Khalid, N., Aqeel, M., Noman, A., Fatima Rizvi, Z., 2023. Impact of plastic mulching as a major source of microplastics in agroecosystems. Journal of Hazardous Materials 445, 130455. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130455

Kutralam-Muniasamy, G., Shruti, V.C., Pérez-Guevara, F., 2024. Microplastic contamination in commercially packaged edible seaweeds and exposure of the ethnic minority and local population in Mexico. Food Research International 176, 113840. https://doi.org/10.1016/j.foodres.2023.113840

La Mantia, F.P., Vinci, M., 1994. Recycling poly(ethyleneterephthalate). Polymer Degradation and Stability 45, 121–125. https://doi.org/10.1016/0141-3910(94)90187-2

Lackner, M., 2019. Bioplastics. https://doi.org/10.1002/0471238961.koe00006

Liu, M., Lu, S., Song, Y., Lei, L., Hu, J., Lv, W., Zhou, W., Cao, C., Shi, H., Yang, X., He, D., 2018. Microplastic and mesoplastic pollution in farmland soils in suburbs of Shanghai, China. Environmental Pollution 242, 855–862. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.07.051

Liu, Q., Chen, Z., Chen, Y., Yang, F., Yao, W., Xie, Y., 2022. Microplastics contamination in eggs: Detection, occurrence and status. Food Chemistry 397, 133771. https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133771

Liu, S., Kots, P.A., Vance, B.C., Danielson, A., Vlachos, D.G., 2021. Plastic waste to fuels by hydrocracking at mild conditions. Sci. Adv. 7, eabf8283. https://doi.org/10.1126/sciadv.abf8283

Meys, R., Frick, F., Westhues, S., Sternberg, A., Klankermayer, J., Bardow, A., 2020. Towards a circular economy for plastic packaging wastes – the environmental potential of chemical recycling. Resources, Conservation and Recycling 162, 105010. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.105010

Miskolczi, N., Bartha, L., Deák, G.Y., Jóver, B., Kalló, D., 2004. Kinetic Model of the Chemical Recycling of Waste Polyethylene into Fuels. Process Safety and Environmental Protection, Clean Technology and Waste Minimization 82, 223–229. https://doi.org/10.1205/095758204323065984

Oblak, P., Gonzalez-Gutierrez, J., Zupančič, B., Aulova, A., Emri, I., 2015. Processability and mechanical properties of extensively recycled high density polyethylene. Polymer Degradation and Stability 114, 133–145. https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2015.01.012

Rathnayake, M., Bandara, L., Mallawarachchi, S., 2014. Review of conversion technologies of waste PET into useful energy.

Reddy, R.L., Reddy, V.S., Gupta, G.A., 2013. Study of Bio-plastics As Green & Sustainable Alternative to Plastics. International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering 3, 82–89.

Schwabl, D., Bauer, M., Lehner, M., 2021. Advancing Plastic Recycling by Wet-Mechanical Processing of Mixed Waste Fractions. Processes 9, 493. https://doi.org/10.3390/pr9030493

Schyns, Z.O.G., Shaver, M.P., 2021. Mechanical Recycling of Packaging Plastics: A Review. Macromol. Rapid Commun. 42, 2000415. https://doi.org/10.1002/marc.202000415

Sharuddin, S.D.A., Abnisa, F., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K., 2017. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. Energy Conversion and Management 148, 925–934.

SINC, 2018. Nuevas aplicaciones de materiales capaces de recordar su forma inicial. Agencia SINC.

Siracusa, V., Blanco, I., 2020. Bio-polyethylene (Bio-PE), Bio-polypropylene (Bio-PP) and Bio-poly(ethylene terephthalate) (Bio-PET): Recent developments in bio-based polymers analogous to petroleum-derived ones for packaging and engineering applications. Polymers 12. https://doi.org/10.3390/APP10155029

Surendren, A., Mohanty, A.K., Liu, Q., Misra, M., 2022. A review of biodegradable thermoplastic starches, their blends and composites: recent developments and opportunities for single-use plastic packaging alternatives. Green Chemistry 19, 8606–8636. https://doi.org/10.1039/d2gc02169b

The butterfly diagram: visualising the circular economy [WWW Document], n.d. URL https://www.ellenmacarthurfoundation.org/circular-economy-diagram (accessed 2.27.24).

Thermoplastic Starch Market - TPS Size, Share & Industry Analysis [WWW Document], n.d. URL https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/global-thermoplastic-starch-market (accessed 2.28.24).

Tsiropoulos, I., Faaij, A.P.C., Lundquist, L., Schenker, U., Briois, J.F., Patel, M.K., 2015. Life cycle impact assessment of bio-based plastics from sugarcane ethanol. Journal of Cleaner Production 90, 114–127. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.11.071

Vaid, M., Mehra, K., Gupta, A., 2021. Microplastics as contaminants in Indian environment: a review. Environ Sci Pollut Res 28, 68025–68052. https://doi.org/10.1007/s11356-021-16827-6

Van Roijen, E.C., Miller, S.A., 2022. A review of bioplastics at end-of-life: Linking experimental biodegradation studies and life cycle impact assessments. Resources, Conservation and Recycling 181, 106236. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106236

Venkatachalam, H., Palaniswamy, R., n.d. BIOPLASTIC WORLD: A REVIEW.

Vera-Sorroche, J., Kelly, A., Brown, E., Coates, P., Karnachi, N., Harkin-Jones FREng, E., Li, K., Deng, J., 2013. Thermal optimisation of polymer extrusion using in-process monitoring techniques. Applied Thermal Engineering 53, 405–413. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.04.013

Wang, W., Ge, J., Yu, X., 2020. Bioavailability and toxicity of microplastics to fish species: A review. Ecotoxicology and Environmental Safety 189, 109913. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109913

Williams, R.J.J., 2013. Materiales autorreparables basados en polímeros entrecruzados.

Wojnowska-Baryła, I., Kulikowska, D., Bernat, K., 2020. Effect of Bio-Based Products on Waste Management. Sustainability 12, 2088. https://doi.org/10.3390/su12052088

Wright, S.L., Thompson, R.C., Galloway, T.S., 2013. The physical impacts of microplastics on marine organisms: A review. Environmental Pollution 178, 483–492. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.02.031

Xanthos, D., Walker, T.R., 2017. International policies to reduce plastic marine pollution from single-use plastics (plastic bags and microbeads): A review. Marine Pollution Bulletin 118, 17–26. https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.02.048

Yeh, C.-H., Lücke, F.-K., Janssen, J., 2015. Bioplastics: Acceptable for the Packaging of Organic Food? A Policy Analysis. Journal of

Agriculture, Food Systems, and Community Development 6, 95–105. https://doi.org/10.5304/jafscd.2015.061.009

Yuan, Y., Qin, Y., Wang, M., Xu, W., Chen, Y., Zheng, L., Chen, W., Luo, T., 2022. Microplastics from agricultural plastic mulch films: A mini-review of their impacts on the animal reproductive system. Ecotoxicology and Environmental Safety 244, 114030. https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2022.114030

Zero Waste Europe, 2019. El Dorado of Chemical Recycling, State of play and policy challenges [WWW Document]. European Circular Economy Stakeholder Platform. URL https://circulareconomy.europa.eu/platform/en/knowledge/el-dorado-chemical-recycling-state-play-and-policy-challenges (accessed 12.19.23).

Zhang, Q., Guo, W., Wang, B., Feng, Yuanyuan, Han, L., Zhang, C., Xie, H., Liu, X., Feng, Yanfang, 2023. Influences of microplastics types and size on soil properties and cadmium adsorption in paddy soil after one rice season. Resources, Environment and Sustainability 11, 100102. https://doi.org/10.1016/j.resenv.2022.100102

Sustainable Technologies in Self-Healing Polymers Based on Azobenzene Derivatives

Campos, Gabriela [1,3]; Herrera, Jesica M. [1]; Penoff, M. Elisabeth [2]; Zucchi, Ileana [1]; Galante, María José [1]; Pettarin, Valeria [3]

[1] Polímeros Nanoestructurados, INTEMA – CONICET –UNMdP. Mar del Plata, Argentina.
[2] Compuestos Estructurales Termorrígidos, INTEMA – CONICET –UNMdP. Mar del Plata, Argentina.
[3] Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA – CONICET –UNMdP. Mar del Plata, Argentina.

ABSTRACT

Nanotechnology is essential for addressing sustainability challenges due to its unique ability to manipulate materials at the nanoscale. This manipulation allows for the design of advanced materials with enhanced properties, such as self-healing capabilities, which are crucial for extending product lifespans. Thus, the need for component replacement and the waste are reduced.

This chapter investigates self-healing polymers modified with azobenzene derivatives, leveraging the isomerization ability of these molecules to facilitate structural damage repair at the molecular level. The study focuses on the interactions with azobenzene derivatives enabling a self-healing response that enhances material properties. In addition to self-healing, these polymer systems offer additional benefits when used as coatings on metallic substrates, providing corrosion resistance and the ability to modify surface wettability and roughness. Notably, their resistance to degradation, excellent adhesion properties, and reversible etching further highlight their value, broadening the potential application range of these coatings in industries that demand high performance and durability.

Collectively, the case studies described in this chapter contribute to a sustainable perspective on material design through the self-healing approach. This approach promotes durability and reduces waste generation by minimizing the need for constant replacements. This advancement

aligns with developing more sustainable technologies, emphasizing the importance of innovative materials in addressing contemporary environmental challenges.

As a result, integrating self-healing mechanisms in polymer systems enhances their functional performance and supports sustainability goals by extending the life cycle of materials and reducing environmental impact.

Keywords: Self-healing polymers, azobenzene, photoresponsive materials, biodegradable polymers, stimuli-responsive hydrogels, sustainable materials.

INTRODUCTION

Self-healing polymers represent an innovative solution for developing sustainable and technologically advanced materials. These materials, based on nanotechnology, have the ability to restore their integrity after damage, offering durable alternatives that reduce the need for replacement or recycling. This advancement addresses environmental challenges associated with plastic waste by significantly extending the lifespan of materials, thereby decreasing their ecological impact.

From a sustainability perspective, self-healing polymers based on nanotechnology represent a significant improvement. By enabling multiple repair cycles and minimizing the need for new material production, these systems contribute to the conservation of natural resources and the reduction of carbon emissions associated with manufacturing processes (Menikheim, 2020). Additionally, their ability to operate in extreme environments without human intervention reduces costs and enhances safety in applications such as aerospace, automotive, and biomedical industries.

One of the main strategies to achieve self-healing is the incorporation of healing agents in extrinsic systems, which are housed in microcapsules or microvascular fibers (Ekeocha, 2021). These structures release healing substances when damage is detected, allowing localized repair. In the case of microvascular fibers, they enable multiple repairs by transporting the healing fluid through an internal network, although they present limitations regarding manufacturing complexity and applicability. On the other hand, intrinsic systems leverage reversible dynamic covalent bonds or supramolecular interactions, such as ionic or hydrogen bonding, to facilitate

self-healing processes at the molecular level (Williams, 2013). Functionalization of nanoparticles also plays a crucial role, as it allows the repair of interfaces between polymer matrices and nanoparticles, improving both the efficiency and mechanical properties of the material.

A key aspect is the activation of the self-healing process. While some systems require heat, which can be impractical, light emerges as a more efficient alternative. Being remotely and precisely controllable, light enables the activation of dynamic bonds or supramolecular interactions, optimizing material functionality. Nanotechnology also allows for the design of materials sensitive to such stimuli, increasing the versatility and applicability of self-healing polymers (Manrique-Juárez, 2016).

Self-healing materials based on azobenzenes represent a significant advancement in polymer science, combining self-repair capability with sensitivity to light stimuli. Azobenzenes are photoactive compounds that can change their molecular conformation when irradiated with light of different wavelengths, facilitating repair processes in polymeric materials (Habault, 2013). This nanometric precision ensures an efficient and repeatable response to light stimuli, enhancing the functionality and reliability of self-healing materials (Xu, 2019).

The incorporation of azobenzenes in polymer matrices allows these materials to respond to light stimuli, activating self-healing mechanisms without the need for heat or other invasive methods. This approach not only improves repair efficiency but also expands potential applications in fields where precise and remote control is essential (Ding, 2017; Yan, 2012). Furthermore, azobenzenes exhibit highly efficient and fully reversible isomerization, enabling rapid and repeated alternation between *cis* and *trans* conformations (**Fig. 1a)**. This characteristic is crucial in applications where durability is essential. These compounds demonstrate remarkable fatigue resistance, allowing them to withstand numerous isomerization cycles without significant degradation. The combination of efficiency, reversibility, and fatigue resistance makes azobenzenes ideal candidates for various applications, such as photoinduced self-healing, optical property modulation, and the development of smart materials (Mahimwalla, 2012).

Self-healing materials based on azobenzenes

Self-healing materials based on azobenzenes exploit the ability of these molecules to undergo reversible isomerization between *trans* and *cis* conformations when exposed to light of a

specific wavelength. This conformational change induces variations in the physical and chemical properties of the material, facilitating self-healing processes (Yager, 2006; Orofino, 2017; Saiz, 2019).

In its *trans* state, azobenzenes present a linear structure, while in the *cis* state, they adopt a more angular configuration. Irradiation with ultraviolet (UV) light induces the transition from *trans* to *cis* (**Fig. 1b**), and exposure to visible light or thermal relaxation favors the return to the *trans* state. This photoinduced isomerization can modulate the mobility of the polymer chains to which azobenzene groups are incorporated (Rivera, 2008).

During UV exposure, the transition to the *cis* form generates internal stresses and increases segmental mobility in the polymer network, allowing chains to reorganize and close cracks or fissures present in the material. Subsequently, irradiation with visible light restores the original rigidity of the polymer, consolidating the repair performed.

The integration of azobenzenes into polymer matrices is achieved through molecular-level functionalization techniques, forming chemical or physical bonds to ensure a homogeneous distribution of photoactive groups. Nanotechnology enables this precise incorporation, optimizing the material's response to light stimuli and enhancing its self-healing capability.

Additionally, the possibility of activating repair remotely and selectively using light offers significant advantages in applications where direct access to damaged material is limited or impractical (Zhang, 2013; Feng, 2019). This approach reduces the need for mechanical or thermal interventions, minimizing energy consumption and contributing to material sustainability.

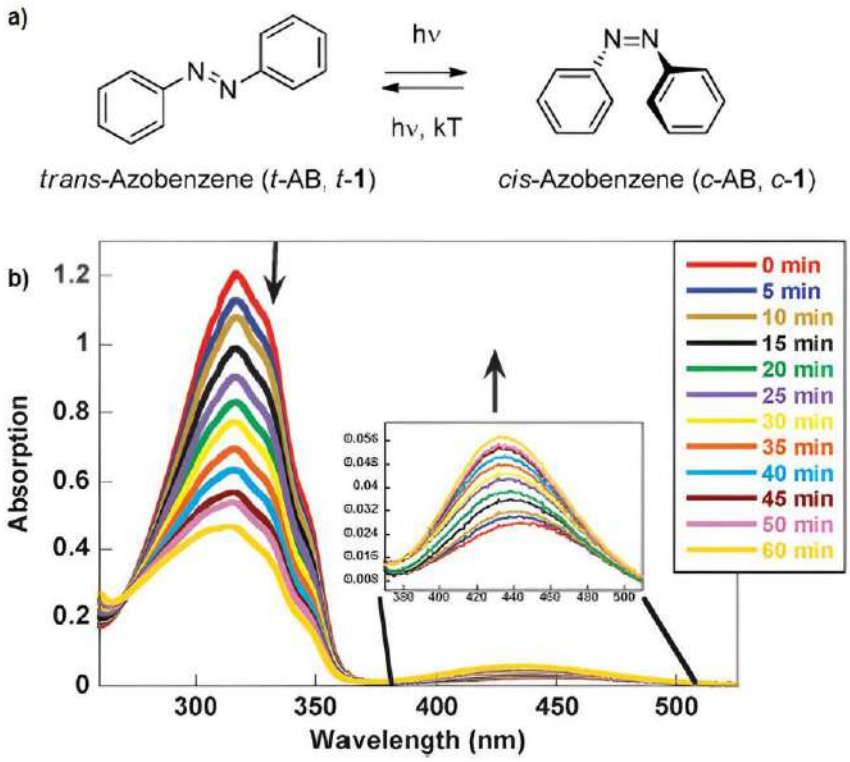


Fig. 1. a) Photoisomerization of azobenzene, b) Changes in the absorption spectrum upon irradiation UV. (Dhammika Bandarika, 2012)

CASE STUDIES

Self-Healing Polymers

The incorporation of azobenzene (AZO) into polymers allows the material to convert light energy into mechanical work due to the transformation between two geometrically different azobenzene isomers when irradiated with light. This results in structural and polarity changes in the materials containing them (Knoll, 2002; Kumar, 1989; Ikeda, 2007; Yamada, 2008). This molecular change can lead to large-scale and even coordinated movements, enabling polymer chains to reconfigure and effectively fill cracks or scratches, restoring the integrity of the material. This self-healing mechanism, where isomerization facilitates the mobility of the polymeric matrix, was demonstrated by Moniruzzaman et al. in epoxy resin films modified with azobenzene, achieving a significant reduction in crack depth after UV irradiation. Through nanoindentation and atomic force microscopy (AFM), it was confirmed that artificial damage in the films could heal under UV irradiation without the need for resin capsules (Moniruzzaman, 2016).

Galante et al. further explored this concept by developing hybrid organic-inorganic materials with UV light-induced self-healing properties, specifically azobenzene-modified bridged silsesquioxanes (AZO-BS). By incorporating azobenzene moieties into the material's structure, the researchers leveraged the photoisomerization process, which temporarily increased molecular mobility and allowed the material to flow into damaged areas, restoring hydrogen bonds. This mechanism was validated through rheometry, nanoindentation, and profilometry, showing that the repaired material retained its original mechanical properties. These findings highlight the potential of AZO-BS for extending the durability of brittle materials and enabling applications in coatings and other advanced technologies (Galante, 2019).

Another specific case of these materials is epoxy coatings consisting of a thermoset epoxy-polyurethane polymeric matrix that combines AZO with fluorinated components. The study focuses on the self-healing properties, highlighting its ability to repair damage through a process activated by UV light. These coatings, made from polyurethane precursors modified with 4-phenylazophenol and fluorinated chains, exhibit a remarkable response to irradiation, where azobenzene isomerization enables crack and surface damage repair (**Fig. 2c and Fig. 2d**) (Herrera, 2025).

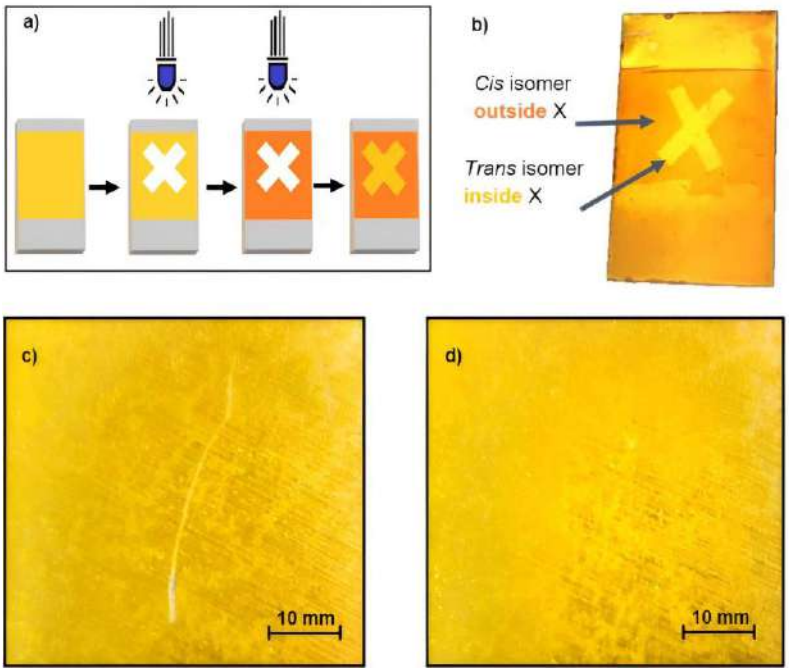


Fig. 2 a) Irradiation scheme with 365 nm LED for reversible writing. b) Irradiation results in the form of an "X." c) Scratch on coating. d) Self-repair of the scratch (Herrera, 2025).

Beyond self-repair, the study also addresses the property of reversible writing. This phenomenon is manifested in the coatings' ability to display temporary messages on their surface, which can be erased and rewritten through exposure to light of different wavelengths. This functionality is based on color changes induced by azobenzene isomerization. At first, the surfaces of coatings were covered with an 'X'-shaped mask and subjected to radiation (**Fig. 2a**). As a result, the patterns appear as X-shaped writings, as shown in **Fig. 2b**. This characteristic allows coatings to facilitate surface reuse for different applications without needing to apply new layers of paint or coating. By displaying and erasing information through light-induced optical changes, the use of additional materials is reduced, optimizing the product's life cycle.

An additional study on these materials demonstrated their ability to control wettability through light. This concept is based on Ichimura's "command surfaces", where azobenzene molecules alter the orientation of liquid crystal films, modifying surface topography (Nathanson, 2002). Later studies showed that self-assembled azobenzene monolayers enable reversible transitions between hydrophobic and hydrophilic states on gold and silicon surfaces (Wan, 2008; Delorme, 2005). Additionally, selective UV irradiation can create extreme wetting patterns, offering the potential for multifunctional surface design (Lim, 2006). In fluorinated epoxy-polyurethane coatings, UV-induced *cis-trans* isomerization resulted in a reversible wettability shift, with contact angles decreasing by 10% upon irradiation. Fluorinated materials exhibited a 90% recovery of hydrophobicity, compared to 40% in non-fluorinated coatings, highlighting the role of fluorinated species in enhancing azobenzene surface content (Herrera, 2023). This property holds promise for self-cleaning coatings, reducing chemical use, and supporting sustainable applications.

The study by He et al. also addresses self-healing in polymers but from a different perspective. Their work focuses on using mesoporous silica functionalized with azobenzene (Azo-SBA) inside an epoxy matrix, allowing the controlled release of a photoactive repair agent (He, 2022). This system demonstrates efficient self-healing of microcracks in just 15 minutes under UV irradiation. Another interesting approach was developed by Salzano de Luna et al., who worked with supramolecular hydrogels formed by the self-assembly of hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) and azobenzene-4,4'-dicarboxylic acid (Salzano de Luna, 2020). These hydrogels respond to mechanical and light stimuli, exhibiting a self-healing capacity based on azobenzene isomerization. Their sensitivity to mechanical vibrations and UV-visible light makes them promising for sensors and detection devices.

In the case of the work by Narayanan et al., the approach focuses on combining catechol- and azobenzene-functionalized carbon nanotubes within a poly(vinyl alcohol) (PVA) matrix (Narayanan, 2023). This material stands out not only for its self-healing ability but also for its conductivity switching under UV/vis irradiation, positioning it as an ideal candidate for flexible electronic devices and soft actuators.

Self-Healing and Recyclable Polymers

The development of self-healing materials has shown a remarkable advance in recent years, with approaches not only aimed at extending the lifespan of pieces but also addressed to enhancing their sustainability through recyclability. In this context, the work of Xue et al. represents a key advancement by developing a polymer with furan-maleimide bonds (PAzo) that combines thermal and photoinduced self-healing. Unlike conventional epoxy systems, this material is based on the Diels-Alder reaction, a mechanism that allows the polymer's structural reversibility when heat is applied (Xue, 2022). This aspect differentiates it from other self-healing systems, as it can not only repair damage under UV irradiation but also dissolve and reconfigure, ensuring its recyclability without loss of mechanical properties. Its ability to form light-induced surface structures makes it particularly attractive for applications in optical data storage and smart materials requiring structural reconfiguration.

The self-healing capacity of the cross-linked PAzo film was evaluated under a combination of heat and UV light. The process evolution was observed using polarization microscopy, comparing samples at room temperature (**Fig. 3.a**), after 24 h at 100°C (**Fig. 3.b**), and after only 1 h under combined conditions of 100°C + UV (**Fig. 3.c**). The results showed that thermal self-healing alone was slow and limited, with defects still visible after 24 h (**Fig. 3.d**). However, when UV irradiation was added at 100°C, the crack almost completely disappeared in a significantly shorter time, confirming the synergistic effect between heat and UV light on the material's self-healing.

At temperatures above the polymer's Tg, chain mobility increased, allowing the disconnected furan and maleimide groups to rearrange through the Diels-Alder reaction, thus promoting the material's self-healing. Furthermore, UV irradiation promoted the *trans-cis* isomerization of the azobenzene group, further enhancing the polymer chain mobility and consequently the self-healing efficiency.

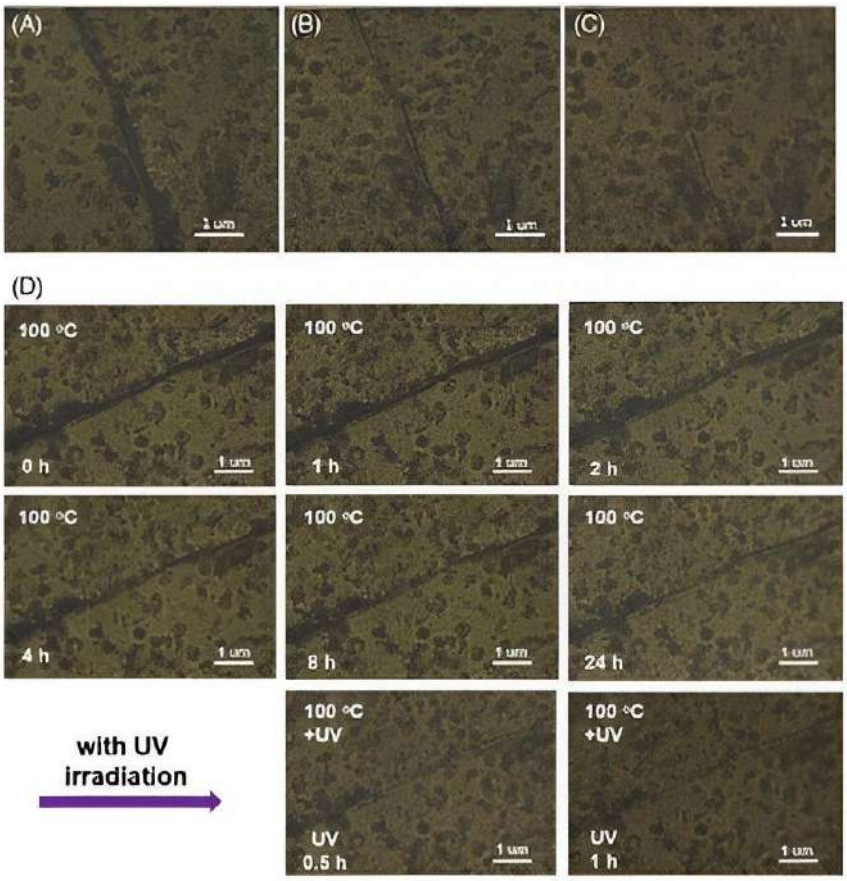


Fig 3. Images of PAzo after self-healing. (a) At room temperature (b) at 100C and (c) under 100C and UV light irradiation. (d) The PAzo with different healing times. (Xue, 2022)

In addition to the one presented by Xue et al., another system that combines self-healing and recyclability is the one developed by Campos et al., where 4-phenylazophenol (AZO) is used in an epoxy-amine matrix (DGEBA-DA). This material incorporates thermoreversible cross-links in polymer networks, generated by annealing above the material's glass transition temperature, giving it thermoset polymer properties (Puig, 2009). This process forms a gel that, when heated above a critical temperature, undergoes a transition from a gel state to a liquid state, granting the material its recyclability. Under UV irradiation, the material achieves repair rates of 80 % in just 7 minutes, with full conversion in 10 minutes (**Fig. 4a and Fig. 4b**). Its recyclability makes it a sustainable alternative within epoxy polymers, contributing to waste reduction and promoting a circular economy (Campos, 2024).

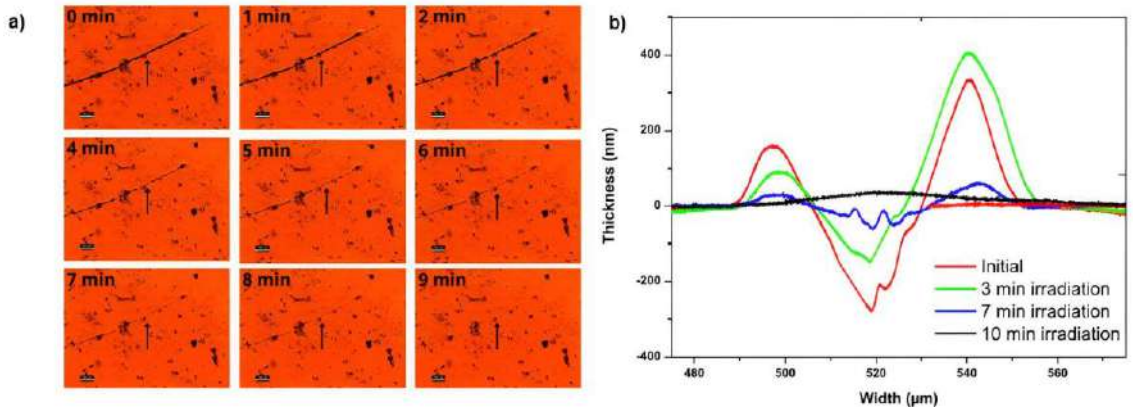


Fig. 4 a) TOM images of the damaged area during UV irradiation, b) Evolution of the scratch depth during UV irradiation (Campos, 2024).

In comparison, while several of these materials share the property of self-healing, only those developed by Xue et al. and Campos et al. offer structural recyclability. Epoxy polymers modified with azobenzene, like those by He et al. (He, 2022), exhibit rapid repair under UV light but lack chemical reversibility, limiting their reprocessing. Hydrogels and carbon nanotube-based materials (Salzano de Luna, 2020; Narayanan, 2023), although highly functional in terms of stimulus-response, are also not recyclable due to the nature of their supramolecular bonds. In this regard, systems based on furan-maleimide and thermoreversible bonds stand out not only for their ability to heal damage but also for their potential reuse, representing a more sustainable approach to the development of smart materials.

Biodegradable Polymers with azobenzene

In the context of the search for sustainable and environmentally friendly materials, a study on biodegradable polymers incorporating azobenzene into their structure was presented by Kim (Kim, 2020). The study focuses on the development of multifunctional hydrogels based on carboxymethylcellulose modified with azobenzene and β-cyclodextrin dimers (CMC-Azo hydrogels) connected by disulfide bonds (**Fig. 5**). These hydrogels exhibit self-healing, photo-switchable, and redox-responsive properties.

Hydrogels are characterized by a three-dimensional structure that allows the absorption of large amounts of water, favoring biocompatibility and drug release. The combination of this biodegradable and biocompatible polymer with azobenzene not only enhances the mechanical

properties of the hydrogel but also introduces functionalities that respond to external stimuli such as light and chemical reduction. The isomerization of azobenzene enables hydrogels to exhibit self-repairing properties. By switching from *cis* to *trans*, the hydrogel can recover its original structure after damage, showing a self-healing capacity. This is crucial for biomedical applications where durability and repair are essential.

The transition between *trans* and *cis* forms also enables precise control over drug release. The study demonstrated that the hydrogel could release up to 80 % of the drug naproxen within three hours when activated by UV light or reducing agents. This property is fundamental for developing drug delivery systems that respond to specific environmental conditions.

Hydrogels incorporating azobenzene and other components such as carboxymethylcellulose and β-cyclodextrin are non-toxic and biodegradable, making them sustainable materials for medical applications. The combination of these properties makes multifunctional hydrogels promising for designing materials that are not only effective in their function but also environmentally friendly.

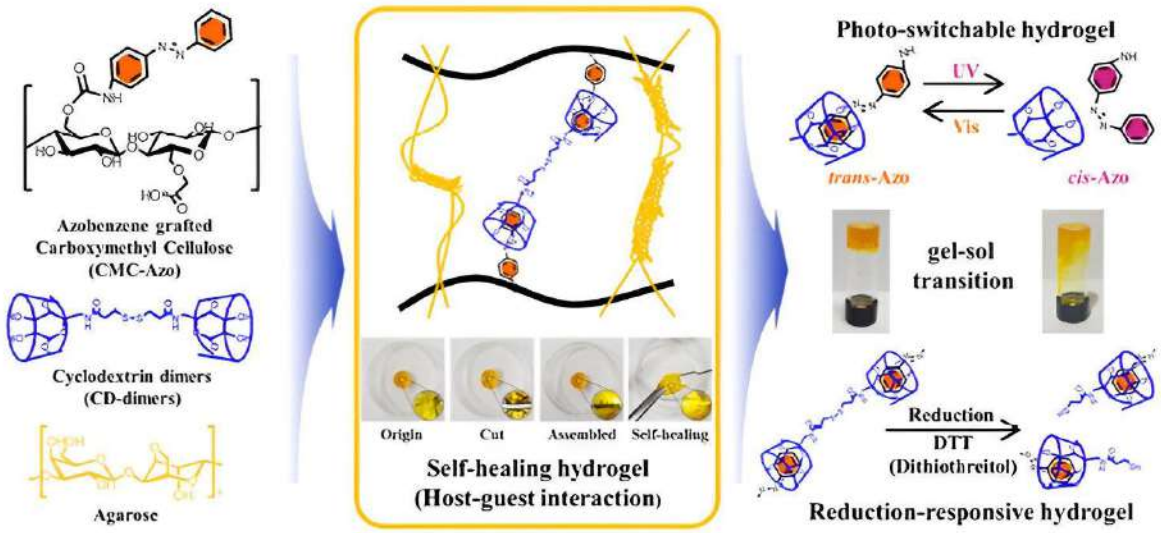


Fig. 5. The scheme of photo-switchable, reduction-responsive, and self-healing CMC-Azo hydrogels (Kim, 2020).

The developed material features innovative features that position it as a sustainable alternative in the polymer field, prioritizing the use of renewable raw materials and adaptability to environmental conditions.

CONCLUSION

In conclusion, the research and development of self-healing polymers, particularly those leveraging azobenzene isomerization, represent a significant stride towards creating more sustainable and efficient materials. The incorporation of azobenzene derivatives in polymer matrices enables self-repair, reversible writing, and surface hydrophobicity modulation, as demonstrated in epoxy-polyurethane coatings and hydrogels, offering a range of benefits that directly impact sustainability. These innovative materials address key environmental challenges by promoting durability, reducing waste generation, and opening avenues for a circular economy.

The main advantage of these materials lies in their extended lifespan. By self-repairing, they reduce the need for frequent replacements, which in turn could decrease natural resource consumption and waste generation. The reversible writing property could also optimize surface use by eliminating the constant need for new coating or painting layers. The ability to modify surface hydrophobicity, as demonstrated in surfaces that switch between superhydrophobic and superhydrophilic properties, paves the way for self-cleaning applications that minimize the use of harsh chemicals.

The development of self-healing materials has progressed toward strategies that not only prolong the lifespan of polymers but also enhance their sustainability through recyclability. In this context, some polymers could present a combination of self-repairing ability and structural recyclability, making them promising options for a circular economy. In contrast, nanotubes and hydrogels with azobenzene, while highly functional in responding to external stimuli, do not allow for reprocessing due to the stability of their polymeric networks or the nature of their supramolecular bonds. These advancements highlight that integrating self-healing mechanisms with recyclability strategies is essential for designing smarter, more sustainable materials with lower environmental impact.

The progress in hydrogel development, with multifunctional properties like self-healing, stimuli-responsiveness, and controlled drug release, further showcases the potential for sustainable solutions in the biomedical field.

Overall, these properties contribute to the creation of more durable, versatile, and environmentally friendly materials. By reducing resource consumption, minimizing waste generation, and potentially avoiding the use of polluting chemicals, self-healing polymers emerge as a promising alternative for a more sustainable future. Future research should focus

on optimizing these materials for specific applications, scaling up production, and further exploring their potential to minimize environmental impact across various industries, ensuring a broader adoption of these technologies.

REFERENCES

Campos, G. C., Sáiz, L. M., Pettarin, V., Zucchi, I. A., & Galante, M. J. (2024). Self-healing recyclable polymers based on azobenzenes with thermoset like behaviour. *Polymer*, 290, 126560. https://doi.org/10.1016/j.polymer.2023.126560

Delorme, N., Bardeau, J.-F., Bulou, A., & Poncin-Epaillard, F. (2005). Azobenzene-containing monolayer with photoswitchable wettability. *Langmuir*, 21(26), 12278-12282. https://doi.org/10.1021/la051517x

Dhammika Bandar H. M. & Burdette Shawn C. (2012) Photoisomerization in different classes of azobenzene. Chem. Soc. Rev., (41) , 1809-1825 https://doi.org/10.1039/C1CS15179G

Ding, L. (2017). Azobenzene-incorporated single- and double-stranded polynorbornenes: Facile synthesis and diverse photoresponsive property. *Macromolecular Chemistry and Physics*. https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/macp.201700245

Ekeocha, J., Ellingford, C., Pan, M., Wemyss, A. M., Bowen, C., & Wan, C. (2021). Challenges and opportunities of self-healing polymers and devices for extreme and hostile environments. *Advanced Materials*, 33(33), 2008052. https://doi.org/10.1002/adma.202008052

Feng, Z., Hu, J., Zuo, H., Ning, N., Zhang, L., Yu, B., & Tian, M. (2019). Photothermal-induced self-healable and reconfigurable shape memory bio-based elastomer with recyclable ability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(1), 1469–1479. https://doi.org/10.1021/acsami.8b18002

Galante, M. J., Zucchi, I. A., Oyanguren, P. A. and Saiz, L. M. (2019). Light-induced healing in azobenzene bridged silsesquioxanes. European Polymer Journal, 117, 382-390. https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.05.025

Habault, D., Zhang, H., & Zhao, Y. (2013). Light-triggered self-healing and shape-memory polymers. *Chemical Society Reviews*, 42(17), 7244–7256. https://doi.org/10.1039/c3cs35489j

He, J., Zhou, Z., Chen, S., Yu, C., & Zhang, F. (2022). Photoresponsive self-healing epoxy composites with azobenzene grafted mesoporous silica for controlled release and visualization. *Macromolecular Materials and Engineering*, 307(5), 2100921. https://doi.org/10.1002/mame.202100921

Herrera, J. M., Penoff, M. E., & Galante, M. J. (2023). Reversible photo-controllable surface wettability of epoxy-polyurethane smart coating. *Progress in Organic Coatings*, 179, 107509. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107509

Herrera, J. M., Penoff, M. E., & Galante, M. J. (2025). Reversible optical and self-healing properties of fluorine containing epoxy coatings with azobenzene. *Progress in Organic Coatings*. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.109029

Ikeda, T., Mamiya, J. I., & Yu, Y. (2007). Photomechanics of liquid-crystalline elastomers and other polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 46, 506–528. https://doi.org/10.1002/anie.200602372

Kim, Y., Jeong, D., Shinde, V. V., Hu, Y., Kim, C., & Jung, S. (2020). Azobenzene-grafted carboxymethyl cellulose hydrogels with photo-switchable, reduction-responsive and self-healing properties for a controlled drug release system. *International Journal of Biological Macromolecules*, 163, 824–832. https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.071

Knoll, Z. S. W. (2002). Photoreactive organic thin films. *Elsevier*. 553-560 https://doi.org/10.1016/B978-0-12-635490-4.X5000-8

Kumar, G. S., & Neckers, D. C. (1989). Photochemistry of azobenzene-containing polymers. *Chemical Reviews*, 89, 1915–1925. https://doi.org/10.1021/cr00098a012

Lim, H. S., Han, J. T., Kwak, D., Jin, M., & Cho, K. (2006). Photoreversibly switchable superhydrophobic surface with erasable and rewritable pattern. *Journal of the American Chemical Society*, 128(45), 14458-14459. https://doi.org/10.1021/ja0655901

Mahimwalla, Z., Yager, K. G., Mamiya, J., Shishido, A., Priimagi, A., & Barrett, C. J. (2012). Azobenzene photomechanics: Prospects and potential applications. *Polymer Bulletin*, 69(8), 967–1006. https://doi.org/10.1007/s00289-012-0792-0

Manrique-Juárez, M. D., Rat, S., Salmon, L., Molnár, G., Quintero, C. M., Nicu, L., Shepherd, H. J., & Bousseksou, A. (2016). Switchable molecule-based materials for micro- and nanoscale actuating applications: Achievements and prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 308, 395–408. https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.04.005

Menikheim, S. D., & Lavik, E. B. (2020). Self-healing biomaterials: The next generation is nano. *WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology*, 12, e1641. https://doi.org/10.1002/wnan.1641

Moniruzzaman, M., Christogianni, P., & Kister, G. (2016). Self-healing in epoxy thermoset polymer films triggered by UV light. *Procedia Engineering*, 148, 114-121. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.06.472

Narayanan, A., Bhagyasree, T. M., Torris, A., & Babu, S. S. (2023). A functionalized CNT-azobenzene-PVA-based self-healing aqueous gel as a conductive photo-responsive actuator. *Journal of Materials Chemistry C*, 11(47), 16571–16577. https://doi.org/10.1039/d3tc02942e

Natansohn, A., & Rochon, P. (2002). Photoinduced motions in azo-containing polymers. *Chemical Reviews*, 102(11), 4139-4175. https://doi.org/10.1021/cr970155y

Orofino, A. B., Galante, M. J., & Oyanguren, P. A. (2017). Analyses of surface relief gratings inscription in epoxy-azo linear and crosslinked polymers. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 55(20), 1542–1552. https://doi.org/10.1002/polb.24411

Puig, J., Bonnaud, L., Pascault, J. P., & Tournilhac, F. (2009). Epoxy networks with physical cross-links produced by tail-to-tail associations of alkyl chains. *Macromolecules, 42*(23), 9344–9350. https://doi.org/10.1021/ma9018203

Rivera, E., García, T., Salazar, R., & Dircio, J. (2008). Los azopolímeros: Materiales inteligentes con respuesta a la luz. *Boletín de la Sociedad Química de México*, 2(1), 24–34. ISSN 2594-0317

Salzano de Luna, M., Marturano, V., Manganelli, M., Santillo, C., Ambrogi, V., Filippone, G., & Cerruti, P. (2020). Light-responsive and self-healing behavior of azobenzene-based supramolecular hydrogels. *Journal of Colloid and Interface Science*, 568, 16–24. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.02.038

Wan, P. (2008). Tuning surface wettability through photocontrolled reversible molecular shuttle. *Chemical Comunication Journal*, 44, 5710-5712. https://doi.org/10.1039/B811729B

Williams, R. J. J. (2013). *Materiales autorreparables basados en polímeros entrecruzados*. https://ri.conicet.gov.ar/handle/11336/2245

Xu, W.-C., Sun, S., & Wu, S. (2019). Photoinduced reversible solid-to-liquid transitions for photoswitchable materials. *Angewandte Chemie International Edition, 58*, 9712–9740. https://doi.org/10.1002/anie.201814441

Xue, X., Liang, K., Wang, X., Huang, W., Yang, H., Jiang, L., Jiang, Q., Jiang, B., & Komarneni, S. (2022). Preparation and characterization of thermal- and light-triggered self-healing azobenzene polymer. *Polymers for Advanced Technologies*, 33(4), 1328–1340. https://doi.org/10.1002/pat.5606

Yager, K. G., & Barrett, C. J. (2006). Novel photo-switching using azobenzene functional materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 182*(3), 250–261. https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2006.04.021

Yamada, M., Kondo, M., Mamiya, J. I., Yu, Y., Kinoshita, M., Barrett, C. J., & Ikeda, T. (2008). Photomobile polymer materials: Towards light-driven plastic motors. *Angewandte Chemie International Edition, 47*, 4986–4988. https://doi.org/10.1002/anie.200800760

Yan, Z., Ji, X., Wu, W., Wei, J., & Yu, Y. (2012). Light-switchable behavior of a microarray of azobenzene liquid crystal polymer induced by photodeformation. *Macromolecular Rapid Communications, 33*, 1362–1367. https://doi.org/10.1002/marc.201200303

Zhang, H., & Zhao, Y. (2013). Polymers with dual light-triggered functions of shape memory and healing using gold nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, *5*, 13069–13075. https://doi.org/10.1021/am404087q

ADVANCED ENGINEERING MATERIALS

WILEY ADVANCED

Research Article

Robust Superhydrophobic Energy-Storage Coatings: Benchmarking and Substituting Fluorinated Chemistries with Eco-Friendly Alternatives

Submission ID 6de2c7ee-93af-4bd0-9cf6-9fbd9644b773

Submission Version Initial Submission

PDF Generation 05 Dec 2025 13:00:17 EST by Atypon ReX

Authors

Dr. Jesica Micaela Herrera

CRediT
Investigation, Methodology, Writing - original draft, Formal analysis, Data curation

Affiliations
- Nanostructured Polymer Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

Dr. Julieta Fabienne Uicich

CRediT
Investigation, Writing - original draft, Visualization, Methodology, Formal analysis, Data curation, Writing - review & editing

Affiliations
- Department of Chemical and Food Engineering, Faculty of Engineering, National University of Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 4302, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

Prof. Pablo Ezequiel Montemartini

CRediT
Conceptualization, Funding acquisition, Project administration, Supervision

Affiliations
- Structural Thermosetting Composite Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

Prof. Martín Luong

CRediT
Investigation, Methodology, Validation

Affiliations
- Structural Thermosetting Composite Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

Dr. Luis Alejandro Miccio

CRediT

Conceptualization, Investigation, Writing - review & editing, Supervision, Project administration, Resources

Affiliations

- Structural Thermosetting Composite Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

Prof. Marcela Elisabeth Penoff
Corresponding Author
Submitting Author

ORCiD

https://orcid.org/0000-0002-1250-0438

CRediT

Investigation, Writing - original draft, Writing - review & editing, Methodology, Project administration, Supervision

Affiliations

- Structural Thermosetting Composite Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

Files for peer review

All files submitted by the author for peer review are listed below. Files that could not be converted to PDF are indicated; reviewers are able to access them online.

Name	Type of File	Size	Page
DRAFT MANUSCRIPT 2025_v4_AdvEngMat.docx	Main Document - MS Word	3.4 MB	Page 4
Supplementary information to DRAFTv_4_AdvEngMat.docx	Supporting Information for Peer Review and Publication	560.0 KB	Page 34

Robust Superhydrophobic Energy-Storage Coatings: Benchmarking and Substituting Fluorinated Chemistries with Eco-Friendly Alternatives

Jesica Micaela Herrera

Nanostructured Polymer Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

jesica.herrera@fi.mdp.edu.ar

Julieta Fabienne Uicich

Department of Chemical and Food Engineering, Faculty of Engineering, National University of Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 4302, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

julietauicich@fi.mdp.edu.ar

Pablo Ezequiel Montemartini, Martín Luong, Luis Alejandro Miccio, Marcela Elisabeth Penoff*

pmontema@fi.mdp.edu.ar, martin.luong@live.com, luisalejandro_miccio@ehu.es, elisabeth@fi.mdp.edu.ar

[3]*Structural Thermosetting Composite Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina*

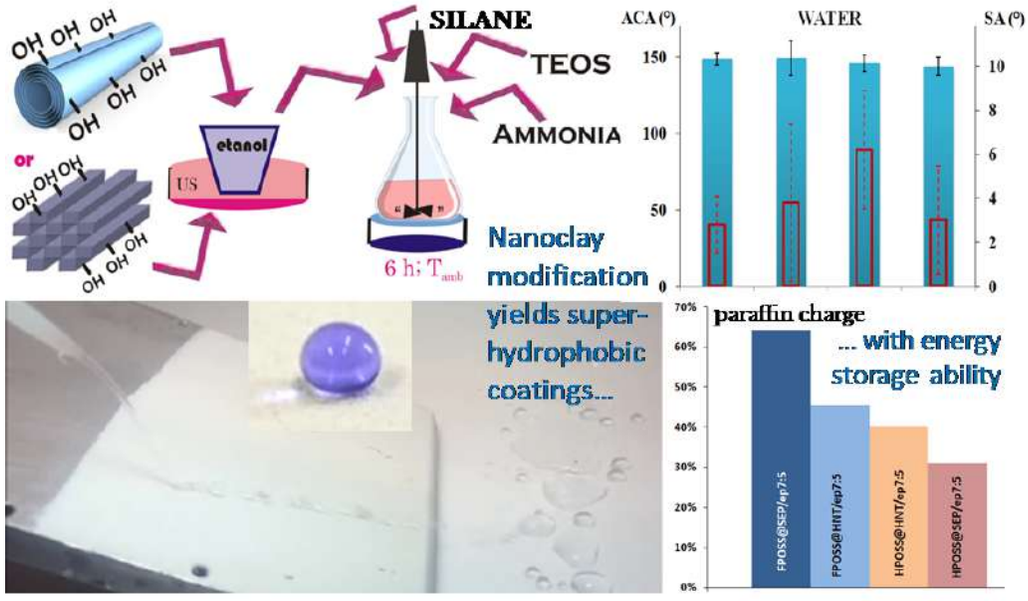
Abstract

Superhydrophobic (SH) coatings are highly desirable for their anti-fouling and protective capabilities, but their widespread application is hampered by poor mechanical durability and the reliance on environmentally persistent fluorinated compounds. There is an urgent need for robust, sustainable solutions that deliver superior functionality without compromising performance. This work addresses these challenges by presenting a novel integrated approach to synthesize durable, fluorine-free SH nanocomposite coatings with dual functionality as thermal energy storage materials. The composites are fabricated using an epoxy matrix reinforced with low cost, naturally abundant Halloysite and Sepiolite nanoclays. Surface energy reduction is achieved through a Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)-enhanced sol-gel modification using both a conventional fluorosilane and a sustainable fluorine-free alternative (trimethoxyoctylsilane). All formulations successfully achieve robust SH behavior, validating the effectiveness of both nanoclay types and the viability of

trimethoxyoctylsilane as an effective replacement for SH performance. Furthermore, the composites demonstrate high capacity for Phase Change Material (PCM) loading, exhibiting significant latent thermal storage capability with PCM incorporation approaching 50 wt% in most samples and yielding 64 wt% in the best case. This study successfully benchmarks and validates a scalable, robust, and environmentally conscious strategy for developing high-performance SH composites with integrated energy storage capacity.

Keywords: Environment protection; Superhydrophobicity; Phase Change Material; Nanoclays; Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS)

Graphical abstract



1. Introduction

Superhydrophobic (SH) coatings, characterized by a static water contact angle (SCA) exceeding 150° and a low sliding angle, below 5°, represent a highly active research field with transformative potential across numerous industries. [1,2] These surfaces exploit the Cassie-Baxter state**,** maintaining a composite interface where air pockets trapped within nanoscale roughness minimize the liquid-solid contact area, thus yielding extreme water repellency. [3] The resulting properties usually include anti-icing, [4,5] anti-corrosion, [6] self-cleaning, [7,8] and drag reduction [9,10] and are highly sought-after for outdoor applications,[11,12] marine technology,[13,14] and advanced textiles [15]. However, these surface abilities depend on the surface design and operating conditions.

The achievement of superhydrophobicity is inherently dependent on surface morphology rather than chemistry alone. This requires a hierarchical roughness or dual-scale topography. This structure is essential as it mimics natural SH surfaces (e.g., the lotus leaf),[16] combining two distinct scales of features: a micro-scale roughness (ranging from micrometers to tens of micrometers) and a superimposed nano-scale roughness (typically < 100 nm).[17] The micro-scale features support the main liquid droplet, while the nano-scale structures prevent liquid penetration, creating a stable, composite solid-liquid-air interface, known as the Cassie-Baxter state.[3] This dual-scale architecture is necessary because the larger features are responsible for trapping the air pockets, while the smaller features stabilize the composite interface and prevent the droplet from collapsing into the Wenzel state (where the liquid fully penetrates the roughness),[18] thereby minimizing the area of liquid-solid contact and maximizing water repellency.

The hierarchical topography has two main implications: its design (dictated by chemical composition and processing method) and its long-term durability. External forces, such as abrasion, erosion, and scratching, rapidly destroy the delicate micro/nanoscale roughness required for superhydrophobicity.[19–21] To address this, a reentrant topography design and hard inorganic filler as reinforcement, are required to achieve SH nanomaterials.[22] This reentrant and self-similar (or 'hierarchical') morphology provides structural redundancy, ensuring that mechanical abrasion merely reveals the identical underlying topography, thereby guaranteeing the long-term preservation of SH functionality.[23] Detailed investigation into the tribological aspects of these coatings has been presented in prior work.[24,25]

In the context of polymer nanocomposites, the dual-scale roughness is typically generated through the size and clustering of the polymer matrix itself, combined with the dispersed nanostructures (like the nanoclays or the POSS structures) that contribute to the finer, nano-scale texture.[7,8,26,27]

Nanoclays, specifically Halloysite nanotubes and Sepiolite, offer unique tubular and fibrous morphologies, respectively, that can reinforce the polymer matrix, improving hardness and minimizing crack propagation upon stress, provided their surface chemistry is tailored for optimal dispersion and compatibility within the coating matrix.[28–31] Both nanoclays are abundant and cost-effective. Halloysite is a naturally occurring aluminosilicate clay defined by its unique hollow, multi-layered tubular structure, offering high mechanical strength and inherent biocompatibility.[32] Sepiolite, conversely, is a fibrous hydrated magnesium silicate, presenting a high-aspect-ratio, needle-like structure, which contributes to high surface area and porosity.[33,34]

The fundamental structure of nanoclays is defined by the layering arrangement of tetrahedral and octahedral sheets. Tetrahedral sheets (*T*) typically consist of silica (SiO_4) units, while octahedral sheets (*O*) involve hydroxides of aluminum or magnesium ($Al(OH)_3$ or $Mg(OH)_2$). The global composition and stacking sequences—such as 1:1 (*T-O*) for kaolinite-group clays like Halloysite, or 2:1 (*T-O-T*) for smectite-group clays—dictate their properties. Interlamellar distances (the d_{001} spacing), ranging from approximately 7 Å to 14 Å depending on hydration state and layer charge, govern the intercalation capacity and swelling behavior of the clay.[32] However, fibrous nanoclays like Sepiolite and Palygorskite deviate from this layered structure, featuring unique 2:1 ribbons that run parallel to the fiber axis, creating internal microporous channels rather than traditional interlayer spaces, which provides high porosity and surface area for effective reinforcement and adsorption.[33–35] Both nanoclays provide exceptional reinforcement capacity to the epoxy matrix, effectively improving the composite's hardness and minimizing crack propagation under stress, provided their surfaces are tailored for optimal dispersion and chemical compatibility. [34,36–38]

The intrinsic reduction of surface free energy ultimately operates at the nano-scale inside the topographic features. Traditionally, the most successful and robust SH surfaces have relied on chemical modification using, predominantly, fluorinated compounds as low surface energy agents, [39–41] such as per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS).[25,42,43] Fluorosilanes, in particular, have been the gold standard due to their thermal stability and capacity to significantly reduce surface energy.[7,8,44,45] However, the use of fluorinated chemistries is now severely constrained by their recognized environmental persistence, bioaccumulation, and toxicity. Consequently, global regulatory bodies are pushing for the complete substitution of fluorinated modifiers, making the development of high-performance, fluorine-free SH coatings an urgent scientific and industrial necessity.[46,47]

The critical challenge in substitution is replicating the extremely low surface energy provided by C-F bonds using eco-friendly alternatives, such as long-chain alkyl silanes (e.g., octyl- or dodecyl-

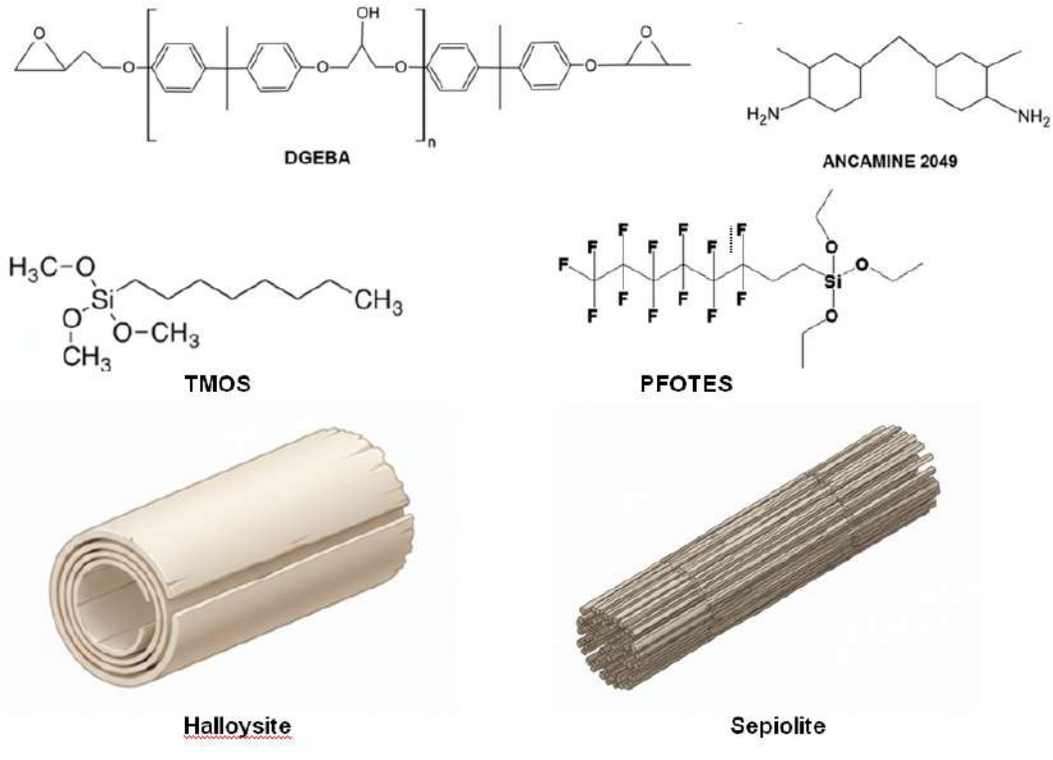
silanes).[48,49] A viable strategy for integrating these organic modifiers with robust inorganic matrices is the sol-gel process.[50,51] This versatile wet-chemical technique facilitates the formation of a hybrid organic-inorganic network, promoting strong covalent bonding between the modifier and the coating structure, thereby enhancing overall stability and chemical resistance.[52] Furthermore, the incorporation of highly crosslinked structures, such as Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane (POSS), serves as a molecular building block to enhance the inorganic phase's mechanical strength while simultaneously acting as a platform for grafting the desired hydrophobic groups.[53,54]

In recent years, specific energy management strategies have been successfully coupled with SH technologies.[55] The utility of protective coatings is significantly augmented when integrated with thermal functionality. Phase change materials (PCMs) are substances that store and release large amounts of latent thermal energy during a phase transition (e.g., melting/freezing).[56] Incorporating high-heat-of-fusion polymers as PCMs into protective coatings creates dual-function composites capable of thermal regulation and energy harvesting. [57] However, ensuring the high charging capacity of the PCM (high weight percentage) within a mechanically robust, SH coating without sacrificing its surface properties represents a complex material science challenge.[58–60]

Few studies have successfully combined all critical requirements of the proposed coatings: low cost, ease of processing, fluorine-free chemistry, mechanical robustness, and high thermal energy storage capacity.[60,61] The present work presents a novel, integrated approach utilizing epoxy resin nanocomposites reinforced with Halloysite and Sepiolite, modified via a POSS-enhanced sol-gel route. We critically benchmark the performance of the sustainable fluorine-free silane (trimethoxyoctyl silane) against conventional fluorosilane, proving the viability of the eco-friendly alternative. The utility and novelty of this work are demonstrated through the successful synthesis of robust SH coatings that concurrently exhibit exceptional capacity for PCM charging, paving the way for sustainable, durable, and highly functional energy-storage coatings.

2. Materials and Methods

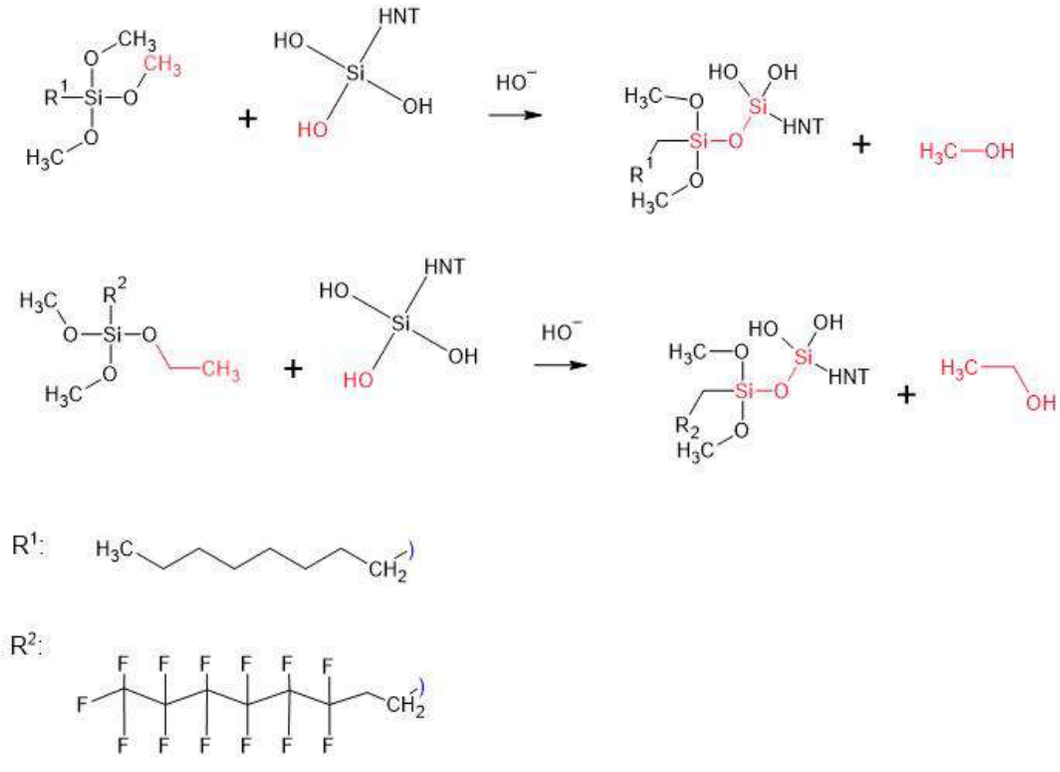
The nanoclays employed for the coatings formulation were Halloysite (Merck, Buenos Aires, Argentina) and Sepiolite (SEP, Tolsa, Madrid, Spain). The reactants for the sol synthesis were tetraethylorthosilicate (TEOS), trimethoxyoctyl silane (TMOS), both from Merck, Buenos Aires, Argentina and 1H,1H,2H,2Hperfluorooctytriethoxy silane (PFOTES) from Worldyang Chemical Co., Shanghai, China. A 28 wt% ammonia solution, ethanol and acetone, all reagent grade, were purchased from Cicarelli, Buenos Aires, Argentina. The epoxy resin system utilized diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA, DER383) from Dow Chemical Co. (Buenos Aires, Argentina), with an epoxy equivalent weight determined by titration (ASTM D1652, method B) of 182.6 $g \cdot eq^{-1}$ and n= 0.0887; the curing agent was 4,4´-diamino-3,3´-dimethyl dicyclohexyl methane (Ancamine 2049; Air Products and Chemicals, Inc.), with an equivalent weight of 62.8 $g \cdot eq^{-1}$, was added in a stoichiometric amount. A monoepoxy monomer based onC_{10} and C_{12} epoxidized alcohols (DLR001; Distraltec, Buenos Aires, Argentina), was used as reactive diluent. The structures of main materials are shown in Scheme 1.



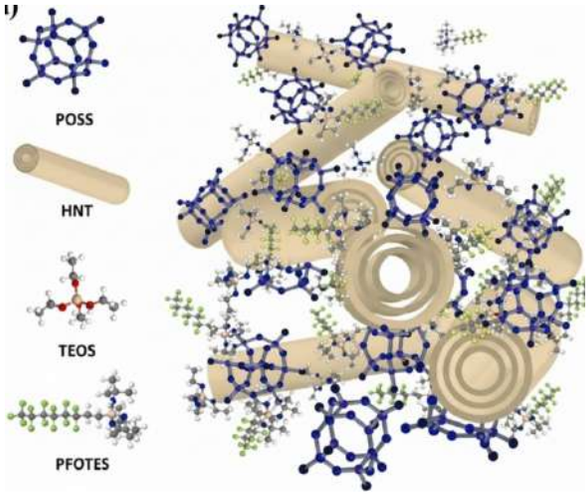
Scheme 1. Chemical structures and schematic illustration of main reactants and reinforcement employed in coatings formulations

2.1. Preparation of Modified Nanoclays (Sol phase)

A general method was developed to introduce the organosilane modifier in the coating´s structure and the procedure´s effectiveness was compared for both nanoclays. For this purpose, a sol-gel synthesis was utilized, following the procedure described by Li & Zhang. [62] To simplify the description of the synthesis process, the following generic notations will be used: *NC* denotes the nanoclay, where *NC* represents either HNT or SEP. *R* denotes the organosilane modifier, where *R* represents either PFOTES or TMOS. The modified nanoclays are therefore referred to as R-POSS@NC. R-POSS@NC was prepared by the hydrolytic co-condensation of the organosilane and TEOS in the presence of the nanoclays. In an ethanol–water solution with ammonia as the morphological catalyst, the silane and TEOS progressively co-condensed onto the nanoclays hydroxyl-rich surface to form R-POSS@NC, as depicted for HNT nanoclay as an example, in Scheme 2. Scheme 3 shows the expected nanostructure of the F-POSS@HNT filler.



Scheme 2. Schematic illustration of silane condensation onto HNT. HNT surface silanol groups (Si-OH) react with the respective organosilanes (R). R1 and R2 denote the alkyl chain of TMOS and fluoroalkyl chain of PFOTES, respectively. The same condensation mechanism applies when Sepiolite is used, yielding the R-POSS@SEP coating.



Scheme 3. Expected F-POSS@HNT nanostructure by co-condensation of silanol and TEOS onto HNT surface

5g of NC were dispersed in an alcoholic solution containing 400 ml of absolute ethanol and 100 ml of 28 wt% ammonia aqueous solution. After 30 min of ultrasonic agitation, mechanical stirring was held at 800 rpm while 470 mg of TEOS and 4.80 ml of silane were quickly injected into the reaction media. The reaction continued 6 h at room temperature and finally the R-POSS@NC suspension was obtained. Separation of the fillers was performed by centrifugation at 3000 rpm for 20 min. After separation, they were washed three times with ethanol also by centrifugation and then dried during 12 h at a temperature of 85°C.The obtained R-POSS@NC particles are described in Table 1.

Table 1. Nomenclature for modified nanoclays

HNT + TEOS + PFOTES → F-POSS@HNT	SEP + TEOS + PFOTES → F-POSS@SEP
HNT + TEOS + TMOS → H-POSS@HNT	SEP + TEOS + TMOS → H-POSS@SEP

2.2. Coatings processing (Gel phase)

Subsequently, the R-POSS@NC particles were mixed with a solution of the expoy-amine system to prepare then the spray coated film. The solution consisted of a mixture of solvents acetone/ethanol in a ratio 1:1. The epoxy resin was 20:80 mixture of DLR001 and DGEBA. The amine curing agent was used in a stoichiometric amount with respect to the epoxy groups. The NC:DGEBA ratio was 7:5, except when indicated as 5:5.

R-POSS@NC/Ep coatings were prepared by spray-coating the acetone-alcoholic suspensions of the R-POSS@NC/epoxy-amine mixtures onto glass substrates. The substrates were attached to a preheated plate at 90 °C to allow the solvent evaporation. A pressure of 0.2 MPa was settled and the coating was sprayed at a fixed distance of 15 cm from the substrate. After spraying 4gcm^{-2} the coatings were

postcured in an oven at 110 °C for 1 h. The obtained R-POSS@NC/Ep coatings are denoted as indicated in Table 2.

Table 2. Nomenclature for coating formulations.

Coating	Silane	NC	ratio NC : DGEBA
F-POSS@HNT/Ep5:5	PFOTES	HNT	5:5
H-POSS@HNT/Ep5:5	TMOS	HNT	5:5
F-POSS@SEP/Ep5:5	PFOTES	SEP	5:5
H-POSS@SEP/Ep5:5	TMOS	SEP	5:5
F-POSS@HNT/Ep7:5	PFOTES	HNT	7:5
H-POSS@HNT/Ep7:5	TMOS	HNT	7:5
F-POSS@SEP/Ep7:5	PFOTES	SEP	7:5
H-POSS@SEP/Ep7:5	TMOS	SEP	7:5

2.3. Characterization techniques

Thermogravimetric analysis (TGA)

TGA tests were performed in a TA-55 Discovery TGA (D'Amico Systems, Buenos Aires, Argentina). A mass in the range of 3–5 mg of each sample was heated in the presence of oxygen to allow the combustion of the organic matter, from room temperature to 800 °C, at a programmed heating ramp of 10 °C·min^{-1}.

Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy

FTIR spectroscopy analyses were executed using a Perkin Elmer Spectrum 100 spectrometer (Waltham, MA, USA). The measurements were recorded in the range 600 – 4000 cm^{-1} (MIR range) with a resolution of 4 cm^{-1} and 32 scans, in the attenuated total reflectance mode (ATR).

Dynamic contact angle (DCA)

DCA measurements were obtained using a Ramé Hart model 500 goniometer, which was equipped with an automatic tilting base. The software DROPImage Advanced was used to calculate the contact angles from droplet profiles. Ultrapure water obtained from a MilliQ dispenser and diiodomethane (Merk, Buenos Aires, Argentina) were employed as the probe liquids. The droplets were carefully deposited over the flat samples and immediately the base started to tilt. The advancing contact angle

(ACA) was registered when the droplet started moving over the surface, considering the three-phase angle in the advancing plane in front of the droplet. The sliding angle (SA) was registered as the slope of the tilting base at the first movement of the droplet. Five angle values were averaged on each sample for statistical reliability. The water droplets were removed from the studied surface by absorption onto a cellulose paper. Care was taken to avoid the same surface spot in different measurements.

Profilometry

KLA Tencor Alpha Step D-100 Profilometer was used at a scanning speed of 0.15mms-1. The roughness profile parameters were calculated using the open-source software for image processing, Gwyddion.

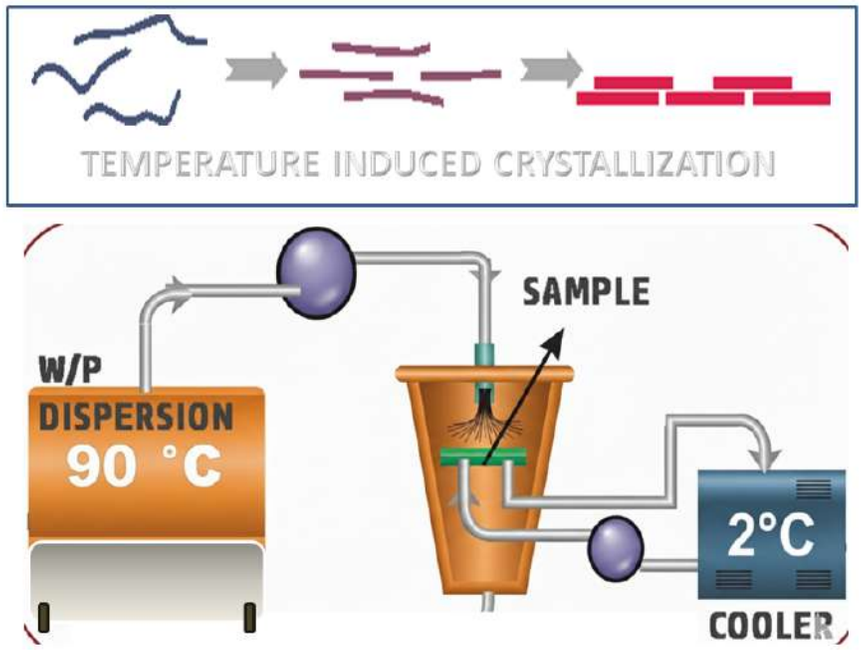
Scanning electron microscopy (SEM)

SEM tests were conducted on metallized samples. The QUORUM brand metalizer, Model Q150T ES plus, deposited chromium coating with a thickness of 2 nm. ZEISS brand equipment, Model Crossbeam 350 was used to acquire images. A secondary electron detector was employed. The accelerating voltage (EHT) was set at 2.00 kV, with a 30 lm aperture.

Water/paraffin separation under simulated operational thermal conditions

A jet impingement system (JIS) was designed, which simulates an operation where a water/paraffin (W/P) dispersion flows through cold-walled conduits or casing. A dispersion with nominal concentration of 10 wt % flows out a nozzle, impacting onto the coatings surface. A peristaltic pump impels hot isothermal W/P dispersion at a controlled temperature of 90 °C. The dispersion flows through a 6 mm nozzle before the exiting jet strikes the sample surface from 6 cm distance. The sample is placed on a sample-holder refrigerated with iced water. . Representation of the temperature induced crystallization of the paraffin (up) and JIS equipment (bottom)

displays the setup of the equipment. The temperature of the refrigerated sample´s surface when the hot liquid is impacting it, was measured and resulted in 22 °C. The melting and crystallization temperatures, T_m and T_c respectively, of the paraffin was determined by differential scanning calorimetry at a heating rate of 10 °C·min^{-1}. Since Tm = 62 °C and Tc = 52 °C, the sample temperature allows a driving force for crystallization, ΔT_c of 30 °C. After 15 seconds of W/P flow on each coating surface, the samples were removed for further analysis.



Scheme 4. Representation of the temperature induced crystallization of the paraffin (up) and JIS equipment (bottom)

Energy storage and differential scanning calorimetry (DSC)

The energy storage capacity was assessed by charging a commercial paraffin on the coatings. For this purpose, the coatings were immersed in a melted paraffin bath for 1 h at 90 °C, they were then removed, and the glass substrate was cleaned. Subsequently, the coated glasses were hung vertically in an oven at 90 °C and the excess melted paraffin was allowed to flow away. After 1 h the coatings were removed from the oven, the glass was cleaned, and the cooled coatings were scrapped off for DSC measurements.

DSC thermograms were obtained at 10 °C min^{-1} in a N_2 5.0 atmosphere using a DSCQ2000 (TA Instruments, New Castle, DE). Glass transition temperatures (Tg) were calculated as the onset of the heat capacity baseline change. Heat of phase change was calculated using the TA Analysis Software, employing a linear baseline.

The storage capacity of the coatings was calculated using the:

$$Percentage\ storage = 100 \cdot \frac{\Delta H_{coating}}{\Delta H_{paraffin}}$$

Where ΔH is the measured heat of phase change per gram of sample mass.

3. Results and discussion

3.1. Modified nanoclays characterization

3.1.1. TGA

The amount of grafted material onto the nanoclays could be determined from thermogravimetric analysis by calculating the difference of mass loss between the nanoclays and the modified nanoclays. The nanoclays modified with H-POSS yielded equal grafting on both HNT and SEP (7 wt %), although the extent of H-POSS attachment resulted much lower than F-POSS. Besides, F-POSS grafted at a higher extent onto HNT (44.3 wt %) compared to SEP (18.5 wt %). The grafting of both modifiers is summarized in Figure 1. Mass loss in TGA experiments for nanoclays and modified nanoclays.

Table 3 and the thermogravimetric curves are shown in **Error! Reference source not found.**. The results obtained are expected given the synthesis conditions and the difference in molar mass of PFOTES and TMOS. On one hand, the presence of highly electronegative fluorine atoms in the silane chain strongly attracts electrons, which weakens the Si−O bond in the alkoxy groups. This makes the hydrolysis of the fluorinated silane much easier and faster compared to the hydrocarbonated alkylsilane. On the other hand, the molar mass of the perfluoroalkyl PFOTES chain is 10 times larger than the TMOS´s alkyl chain. This also accounts for the reduced grafting mass of H-POSS compared to F-POSS, even when there was not such a huge difference in the reacted amount of moles.

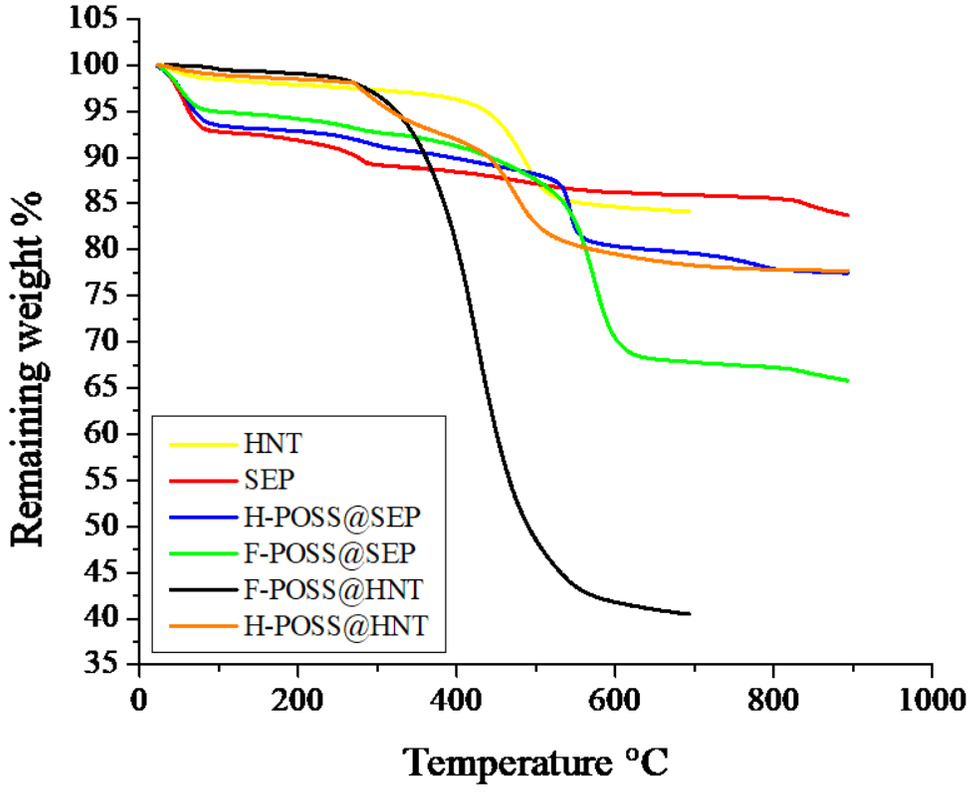


Figure 1. Mass loss in TGA experiments for nanoclays and modified nanoclays.

Table 3. Grafting yield of R-POSS particles onto NC

	HNT	SEP
F-POSS	44.3 wt %	18.5 wt %
H-POSS	7.1 wt %	7.0 wt %

3.1.2. FTIR spectroscopy

The grafting of the silanes onto modified nanoclays was confirmed by ATR-FTIR spectroscopy. Spectra of the reactants PFOTES, TMOS and TEOS, of the nanoclays HNT and SEP and the modified nanoclays, R-POSS@NC are shown in Figure 2.

The MIR spectrum displays the characteristic fingerprints of Halloysite. Fundamental Si–O stretching modes are observed at 750 cm^{-1} (perpendicular), 794 cm^{-1} (symmetric), 998 cm^{-1}.[63] While Si–O–Si stretching vibrations are obscured by signal overlap, a distinct shoulder is discernible at 1025 cm^{-1}.[64] Other minor signals, such as those at 694 and 1088 cm^{-1} are difficult to fully resolve. Furthermore, unambiguous signals for the Al_2-OH stretching adsorptions are present at 3692 and 3621 cm^{-1} (attributed to the stretching of perpendicular surface –OH and –OH stretching of inner hydroxyls of adsorbed water), respectively.[32] Typical MIR signals of SEP include the bending vibration of Mg_3OH at 691 cm^{-1}, Si–O vibration of the tetrahedral layer at 974 cm^{-1}, 1079 cm^{-1}, 1210 cm^{-1}, and –OH stretching from Mg_3OH at 3556 and 3628 cm^{-1}.[65]

The characteristic signals of the fluoroalkyl (CF_2 stretching vibration in the region 1100 – 1350 cm^{-1})[66] and alkyl (C–H stretching around 2960 and 2850 cm^{-1} and CH_2 at 2925 cm^{-1})[67] chains of PFOTES and TMOS respectively, are present in the R-POSS@NC spectra, as expected by the grafting reaction. Simultaneously, -CH_2 and –CH_3 stretching vibrations corresponding to the silane ethoxy and methoxy moieties disappear in F-POSS@NC because the condensation of the silanol intermediates extracts these organic chains to form ethanol molecules which are eliminated in the purification process, as it was illustrated in Scheme 2. Details of all bands and peaks assignments can be consulted in Table S1 in the supplementary information file.

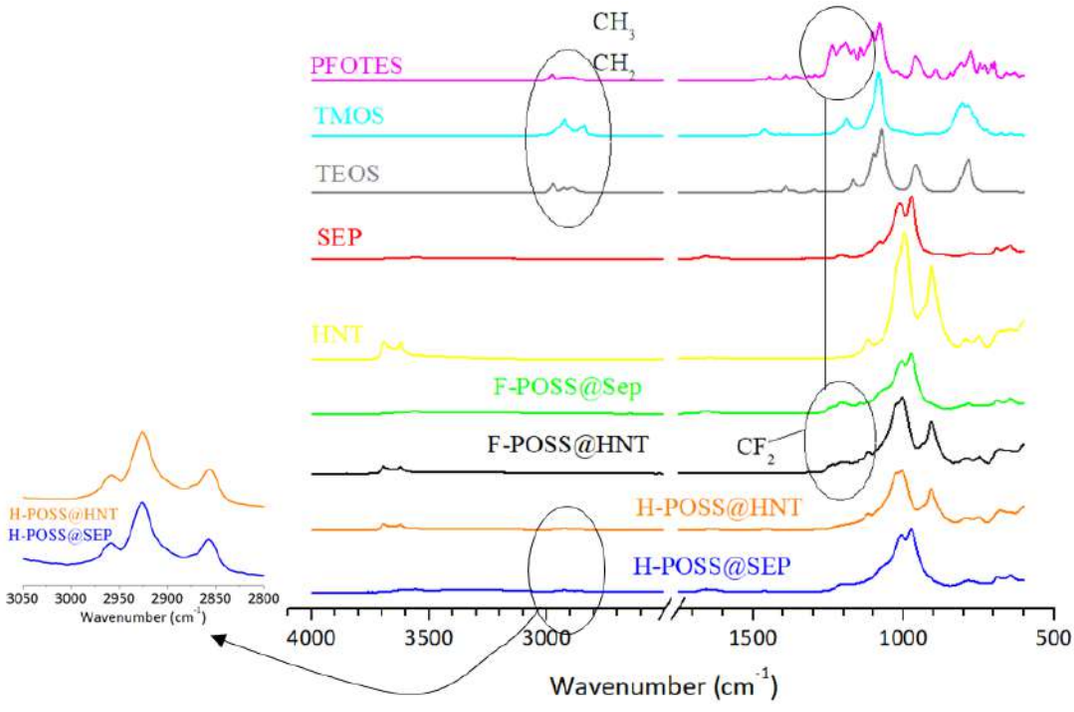


Figure 2. FTIR spectra of reactants, nanoclays and modified nanoclays (R-POSS@NC). Around 1200 cm^{-1} the signals of CF_2 groups were indicated using circles, for F-POSS@NC. CH_2 and CH_3 groups were detected for reactants and were indicated with circles for PFOTES, TEOS and TMOS. The inset shows the CH_2 and CH_3 signals, corresponding to the alkyl chain introduced by TMOS reaction in H-POSS@NC.

3.1.3. SEM and TEM

SEM and TEM images of nanoclays and modified nanoclays can be seen in Figure 3. HNT and SEP fibers exhibit a rather clean surface, while R-POSS@NC show grafted protuberances which can be related to the R-POSS clustered nanoparticles.

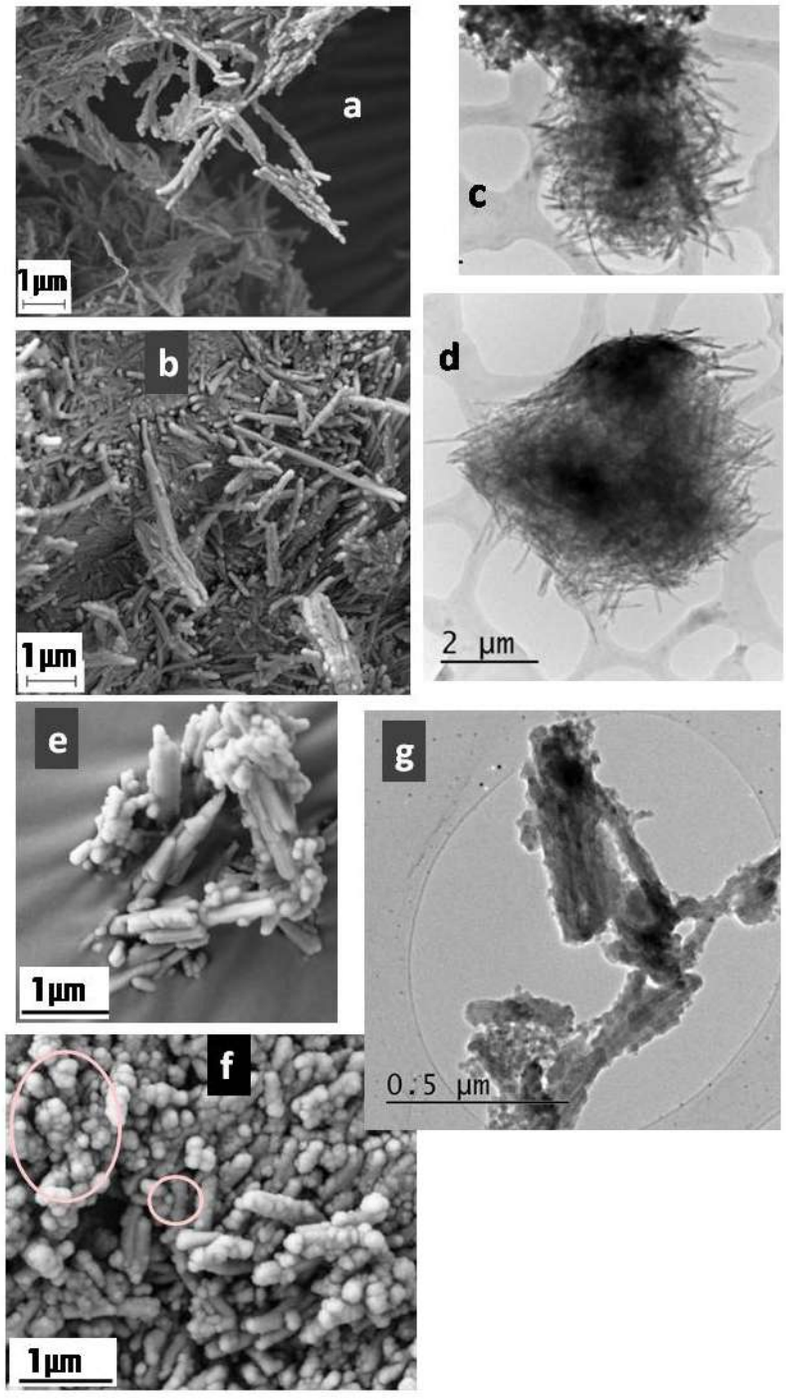


Figure 3. SEM images of a) SEP; b) H-POSS@SEP; e) HNT and f) H-POSS@HNT. TEM images of c and d) F-POSS@SEP (the scale bar is the same for both c and d); g) F-POSS@HNT

Particularly, in TEM images c) and d) the F-POSS clusters are well evident mixed with SEP fibers. The upper zone of Figure 3-c) is a quite segregated cluster of F-POSS which seems grafted to the bottom SEP bundle through the middle zone. Simultaneously, the bottom zone exhibits the clusters inside the bundle. Figure 3-d) is a bundle containing F-POSS clusters. The H-POSS grafting is less evident in both SEP and HNT. Nonetheless, the rougher surface is observable in both cases. The reduced visual manifestation of H-POSS particles attachment elucidates the dilemma risen from TGA calculation.

3.2. Coatings characterization

3.2.1. FTIR spectroscopy

The coatings were characterized by FTIR spectroscopy to confirm the proper curing of the resin. The spectra of the postcured samples can be seen in Figure S1 in the supplementary information file. Although the epoxy signal at 915cm^{-1} corresponding to the epoxide ring C-O stretching vibration overlaps in HNT-containing samples, it is a clean peak in SEP-based formulations. Besides, the primary amine stretching N-H between 3500-3300 cm^{-1} is also absent in all the samples, verifying the epoxy-amine reaction. Additionally, the C-F stretching is present in the fluorine-containing samples, confirming the incorporation of the modifier.

The coatings were characterized by FTIR spectroscopy to confirm the complete curing of the epoxy-amine resin. The resulting spectra of the post-cured samples are presented in Figure S1 of the supplementary information. The complete epoxy-amine reaction was verified by monitoring specific functional groups. The characteristic sharp absorption peak corresponding to the epoxide ring bending vibration is located at approximately 915 cm^{-1}. [39,68] This band is absent in the spectra of the SEP-based formulations, confirming the consumption and opening of the epoxide ring during the curing reaction. Although this C-O signal overlaps in the HNT-containing samples due to contributions from the aluminosilicate structure, the disappearance of amine characteristic signals still suggests high conversion. The signature two sharp peaks (asymmetric and symmetric stretching modes) of the primary amine group R–NH_2 typically observed as the most intense bands between 3500 – 3300 cm^{-1} are absent in all analyzed samples. This serves as a strong verification that the reactive primary amine groups have been fully consumed to form the stable secondary and tertiary amine linkages characteristic of the cross-linked network. Additionally, the presence of CF_2 stretching vibration, typically observed in the region of 1350 - 1000 cm^{-1}, which presents complex multi-band patterns,[24] confirms the successful incorporation of the fluorine-containing modifier into the final coating structure.

3.2.2. SEM

SEM images in Figure 4 illustrate the re-entrant topography which is responsible for the SH nature of the coatings. A micrometric porous structure is evident with an intricate morphology which allows a few points of contact with the solid to hold the liquid droplet at high contact angle. Also, nanoscale features can be distinguished, corresponding to lower scale particles inserted in the clustered structure.

Comparing fluorinated coatings with fluorine-free materials, the former shows a more sealed structure than the second. Although the porosity and shape are similar for the same nanoclay, the fluorinated samples suggests that the resin was brought to the free surface sealing small gaps between particles. This is an expected result concerning fluorinated compounds which naturally migrate to the free interfaces, where they lower the surface energy of the whole system. Specially, F-POSS@SEP/Ep7:5 show smaller amount of micropores in contrast to H-POSS@SEP/Ep7:5, which present higher number and wider micropores.

Comparing HNT with SEP nanocomposite coatings, sepiolite-based nanocomposites show sepiolite fibers nailed to the resin scales formed during the spray procedure, while HNT exhibits nanotubes randomly dispersed along the coating and covered by the resin, thus forming cylindrical protuberances on the free surface. Both topographies contain microchannels which look well connected in fluorine-free samples, but in fluorine-containing coating, when zooming in those channels, a film of resin appears which seems to block further penetrant features or at least, further inner channels are also covered with a film of resin. In other words, fluorine-containing organic/inorganic components look better integrated and particles result better dispersed at a micrometric scale.

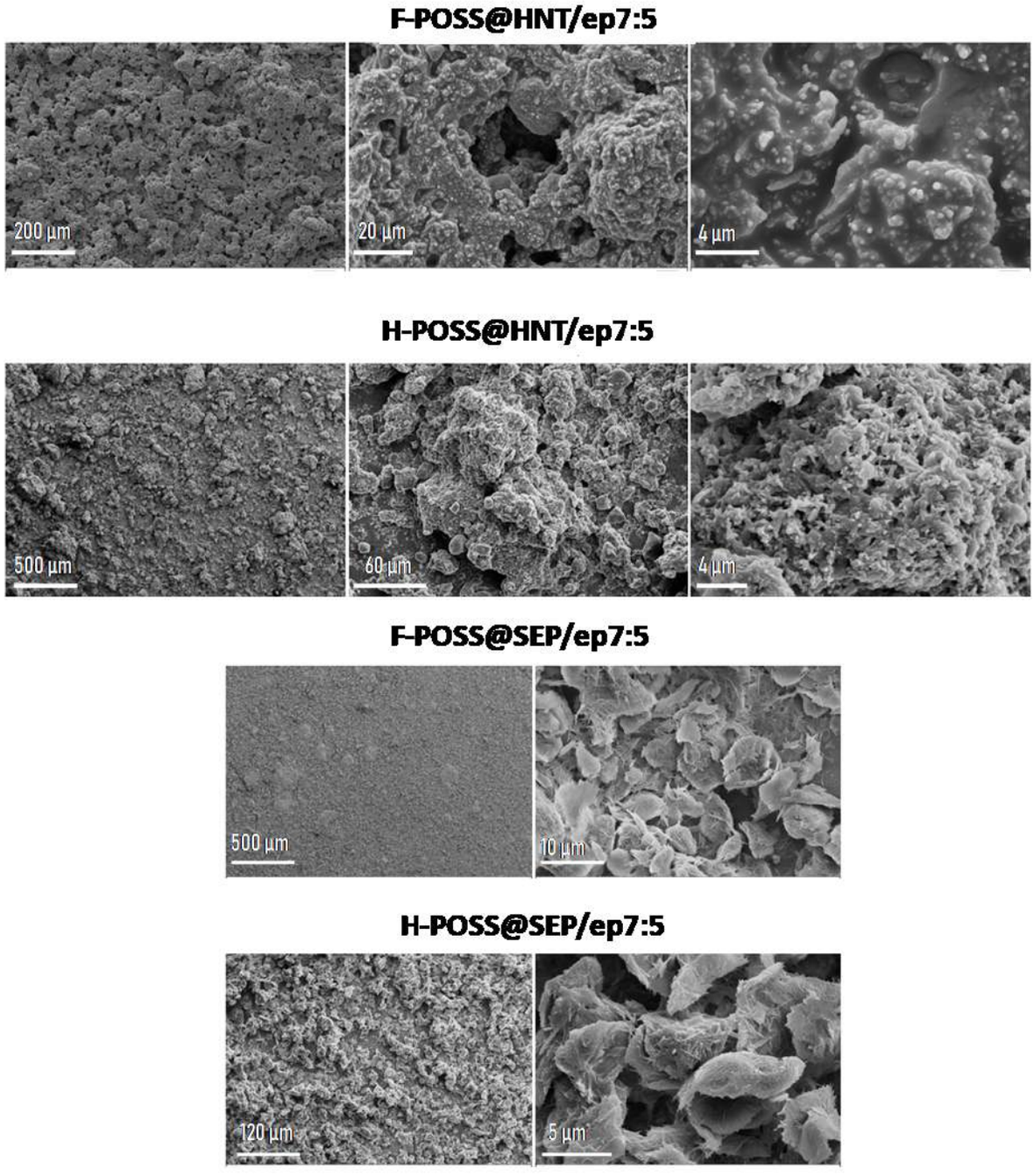


Figure 4. SEM images of coatings at different amplifications. An irregular microtopography is clearly observed in all samples.

3.2.3. DCA

The ACA and SA were measured for all the coatings formulation with NC:DGEBA ratio of 7:5. All the formulations resulted superhydrophobic, while only H-POSS@SEP/Ep7:5 yielded superolephobic character, as shown in Figure 5. The rest of R-POSS@NC/Ep were highly olephobic with ACA above 120° but rather high SA, *i. e.*, the work of adhesion was not negligible. The microstructure observed

by SEM is responsible for the SH character, as explained in the introduction section. Besides, the hydrophobic chemical modification repels water while holds some affinity for non-polar liquids like diiodomethane. Superhydrophobicity and high oleophobicity were verified using water and diiodomethane for mild conditions: from room temperature to 70 °C, atmospheric pressure, static or slow sliding of 1 °·min^{-1}, dropping liquids from 10 cm distance in 45 ° inclined plane. Under these conditions the liquids abandoned the surface keeping a rounded drop shape and cleaning any soluble substance in their path.

In the next section the results of the JIS test will clarify the scope of such wettability and the potential use of the coatings for water/oil separation and, more noteworthy, as energy storage substrate.

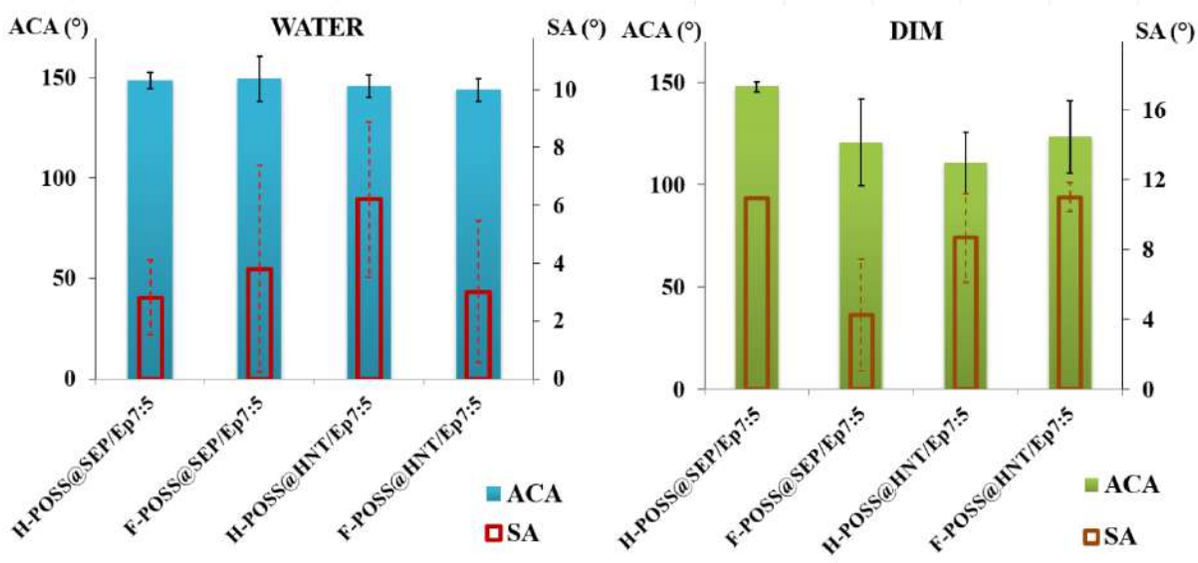


Figure 5. Dynamic contact angles ACA and SA for coatings R-POSS@NC/Ep7:5

3.2.4. Profilometry

The surface characteristics observed in the SEM images and characterized through DCA were also quantitatively substantiated through profilometry measurements, which can be consulted in Figure S2 in the supplementary information file. These measurements allow for a precise statistical description of the material's topography. Roughness profile parameters, such as the arithmetic mean roughness R_a and the root mean square roughness R_{ms} or R_q, were employed to quantify the magnitude of the height variations. Furthermore, advanced parameters like skewness and kurtosis were utilized to characterize the shape and distribution of the height profile. These statistical descriptors provide objective support into the material's wetting behavior. Most of the samples are leptokurtic, a characteristic well correlated with superhydrophobicity. Moreover, the detected

positive asymmetry restricts liquid-solid interaction to localized peak sites, leading to the establishment of a Cassie-Baxter wetting mode.

3.2.5. Summary of hitherto characterization

When the microporous surface is tilted or when the liquid rolls at a certain speed over the microporous structure, a low work of adhesion acts between the liquid and the solid, provided the liquid's cohesive forces maintain the droplet shape and prevent a deformation of the contour. Such deformation leads to a liquid flux inside the porous material. The conditions for water to slide over the SH surface arise from a balance between the surface energy and of the solid and the velocity, pressure, temperature, and phase change of the liquid. The liquid´s surface tension also determines whether a capillarity phenomenon is promoted or prevented: water can be rejected from the porous structure more easily than oils or paraffin.

The dynamic behavior of the SH surface is a dominant feature for predicting its performance under concrete applications. While droplets of various liquids—i.e., polar and non-polar—can easily be placed on this surface, holding high contact angles and low sliding roll-off angles under mild temperature, pressure, and flow velocity, it is known from experience that harsh operating conditions destroy the surface anti-wetting ability.

However, while the rough topography prevents water from penetrating the microporous structure, thereby also freeing the nanopores from being filled, paraffin showed a high affinity for the modified fillers. Paraffin diffused into the pores of the coating and was retained even upon heating and gravity–driven discharge, as shown in the next sections.

3.2.6. Water/Paraffin separation

The JIS was used as a simulated thermal-patterned flow to study the performance of the coating when subjected to a mixed W/P flux. The W/P dispersion was kept hot at 90°C, thus the paraffin was molten. The sample holder was refrigerated so the coating´s surface was kept far below the crystallization temperature of the paraffin. Before starting the circulation of the paraffin, only hot water was used to settle the temperature regime. Under these conditions, the JIS started impelling the W/P hot dispersion onto the cooled coating´s surface for 15 seconds. As a result, all the samples showed paraffin trapping, the whole surface being covered by the coating. The percentage paraffin mass

trapped by the sample in relation to the whole sample mass (coating + substrate), was measured in comparison to a neat epoxy sample to discount the effects of paraffin accumulation due to high thermal driving force.

Samples included those previously analyzed with NC:DGEBA ratio = 7:5, which results are shown in Figure 6, and those with higher resin content (NC:DGEBA = 5:5) with the purpose of identifying a tendency in the material´s behavior with the resin proportion. The results including 5:5 ratio can be found in Figure S3 in the supplementary information. The NC:DGEBA ratio showed no clear tendency.

When analyzing the results from JIS experiments, a correlation between CA and paraffin retention is found. The simultaneously SH and superoleophobic sample, H-POSS@SEP/Ep7:5, *i.e.* the sample with lowest affinity for both polar and non-polar liquids, induce a low paraffin retention when exposed to W/P mixture.

On the opposite extreme, the sample with lower ACA thus less oleophobic, H-POSS@HNT/Ep7:5, showed the highest paraffin retention. While JIS experiment is useful to analyze a dynamic behavior found in settled operations, the ultimate capacity of paraffin retention, which can be leveraged for specific purposes like energy storage, should be analyzed under favorable conditions. This analysis is presented in the next section.

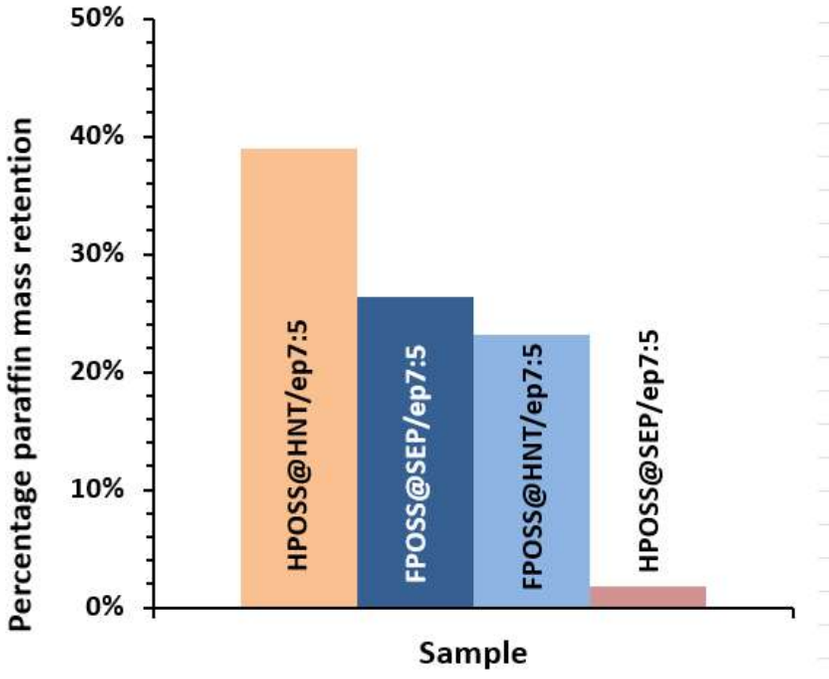


Figure 6. Paraffin mass retention percentage of coatings relative to a neat epoxy coating. The average mass retained by the neat epoxy control was used as the 100% base for the percentage calculation.

3.2.7. Energy Storage

Favorable sorption conditions were settled to introduce paraffin in the microporous structure of the coatings. After immersing for 1 h at 90°C, the samples were allowed to drain freely at the same temperature. The remaining paraffin mass was determined by DSC measurements, which indicated greater accuracy than the gravimetric method. Additionally, this method allows proving the ability of the paraffin to melt and crystallize once introduced in the coating´s structure. If restrictions were imposed due to small pore size, the heat of phase change would be affected accordingly. The results are summarized in Figure 7 for all formulations, including 5:5 (NC:DGEBA) ratio.

F-POSS@SEP/Ep7:5 exhibited the highest paraffin remaining charge of 64 wt %. The two HNT-based samples fell within the range of 40 to 45 wt %. Based on the JIS and CA results, H-POSS@SEP/Ep7:5 showed the lowest retention charge, registering slightly above 30 wt %. When considering the 5:5 ratio formulations, a clear trend emerges: all coatings demonstrate good paraffin retention. Most of the samples cluster within the range 40 – 45 wt %, and notably, no sample falls below the 30 wt % achieved by H-POSS@SEP/Ep7:5. Furthermore, the sample with the highest retention in the JIS analysis, H-POSS@HNT/Ep5:5, secured the second-highest position in terms of paraffin retention charge, registering a value of 54 wt %. It is noticeable that SEP-based samples with extreme paraffin charging also showed differences in micropore´s sizes in SEM analyses. Apparently, higher micropores impede paraffin retention. In contrast, smaller channels provide a higher surface area for paraffin-coating interaction, thus performing more effectively as energy storage substrate.

These results, which are consistent with the dynamic behavior observed in JIS test, also demonstrate an excellent energy storage capacity. Although the F-POSS@SEP/Ep7:5 formulation performed superiorly in the charging test, the remaining charging ratios are high for all samples, indicating that these coatings can be efficiently employed as energy storage device, when compared to currently available materials.

These findings also demonstrate that fluorine can be successfully replaced by its hydrogenated counterpart without severely impacting the ultimate performance, thereby offering the significant benefit of becoming more environmentally friendly. Of paramount importance is the observation that H-POSS was only grafted on both nanoclays at 7 wt % compared to 44.3 and 18.5 wt % for F-POSS. The synthesis conditions can still be adjusted with the aim of promoting a higher grafting degree and producing higher performance efficiency.

Furthermore, both nanoclays exhibit excellent performance, and minor deviations from the established NC:DGEBA ratios do not significantly impair the charging ability, which is a major advantage for industrial applications.

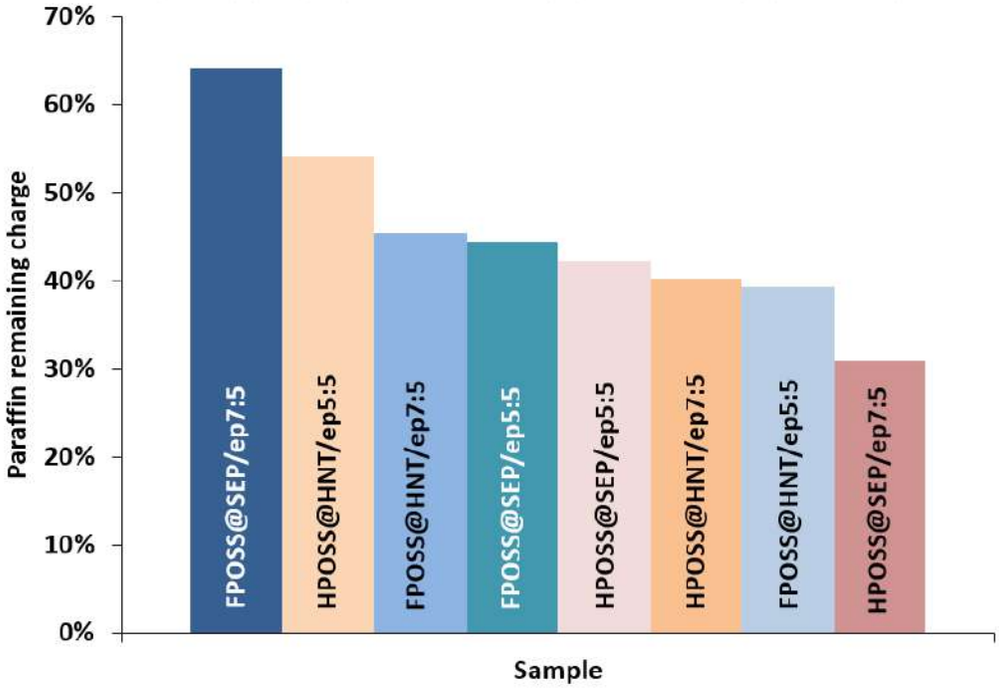


Figure 7. Remaining paraffin charge after draining, over the melting temperature.

4. Conclusions

SH coatings were prepared using Sepiolite and Halloysite as reinforcing filler. H-POSS and F-POSS were used as hydrophobic modifiers in an epoxy resin-based formulation. Fluorinated silane grafted at 44.3 wt% to HNT and 18.5 wt % to SEP. H-POSS grafted at 7 wt % to both nanoclays. TGA and FTIR spectroscopy confirmed the grafting of the modifiers.

Microporous and nanoscale features were observed by SEM in both HNT and SEP based coatings. Fluorine-containing materials were better dispersed than fluorine-free samples. Smaller channels could correlate with more effective energy storage behavior.

SH character of all formulations was verified using CA measurements. Only H-POSS@SEP/Ep7:5 resulted both SH and superoleophobic. The rest of the samples with (NC:DGEBA) 7:5 ratio showed high oleophobicity above 110 °.

A Jet Impingement System was designed to simulate operational thermal conditions. Melted paraffin could be successfully separated from a W/P liquid flow using most of the coatings. The higher performance compared to neat epoxy coating was observed for H-POSS@HNT/Ep5:5 (50%), F-POSS@HNT/Ep5:5 (39.4%) and H-POSS@HNT/Ep7:5 (39%).

Energy storage capacity assessment pointed out that F-POSS@SEP/Ep7:5 was the more effective formulation with 64 wt % of paraffin charging. In second place, fluorine-free H-POSS@HNT/Ep5:5 yielded 54 wt %. In general, all the formulations showed good retention capacity above 40 wt % except for H-POSS@SEP/Ep7:5.

The overall results demonstrate that the prepared coatings are highly promising materials for industrial applications. The use of readily available, cost-effective, and easily handled raw materials, combined with their facile processing characteristics, makes these formulations particularly attractive for scalable production. Fundamentally, the study showed that the properties of the final material are robust, as minor deviations in the nanoclays to resin ratios do not lead to a drastic detriment in the resulting superhydrophobic or thermal performance, further enhancing their viability for industrial manufacturing. Furthermore, a key finding confirms that the fluorine-containing modifier can be successfully substituted by its environmentally sound hydrogenated counterpart (H-POSS) without significantly compromising the ultimate performance across key metrics like superhydrophobicity and thermal energy storage. This allows for the fabrication of effective coatings while aligning with greener chemical production goals. These coatings exhibit exceptional potential as efficient substrates for phase change materials, showcasing high paraffin retention capacity. The resulting materials could be economically and simply manufactured to function effectively in dynamic thermal environments. The high energy storage capacity of the coatings makes them effective thermal modulators, notably offering substantial promise for anti-icing applications.

5. References

1. Manoharan, K. & Bhattacharya, S. Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations. *J. Micromanufacturing* **2**, 59–78 (2019).

2. Simpson, J. T., Hunter, S. R. & Aytug, T. Superhydrophobic materials and coatings: a review. *Rep. Prog. Phys.* **78**, 086501 (2015).

3. Cassie, A. B. D. & Baxter, S. Wettability of porous surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **40**, 546 (1944).

4. Jiang, G., He, B. & Yang, C. Superhydrophobic anti-icing/de-icing SR/CNTs surfaces hot-embossed with femtosecond laser machined mold. *Surf. Eng.* **40**, 895–906 (2024).

5. Rekuviene, R. *et al.* A review on passive and active anti-icing and de-icing technologies. *Appl. Therm. Eng.* **250**, 123474 (2024).

6. Xue, X., Liang, G. & Zhang, B. Superhydrophobic anti-corrosion coating: Advancing research from laboratory to real marine corrosion environment. *Prog. Org. Coat.* **200**, 109020 (2025).

7. Uicich, J. F. *et al.* Fluorinated-polyhedral oligomeric silsesquioxane (F-POSS) functionalized halloysite nanotubes (HNTs) as an antifouling additive for epoxy resin. *J. Vinyl Addit. Technol.* **30**, 727–747 (2024).

8. Uicich, J. F. *et al.* Fluorinated-polyhedral oligomeric silsesquioxane (F-POSS) functionalized sepiolite nanostructures for developing epoxy nanocomposites with tailored crosslinking, antifouling, and self-cleaning properties. *J. Vinyl Addit. Technol.* **31**, 382–400 (2025).

9. Park, H., Choi, C.-H. & Kim, C.-J. Superhydrophobic drag reduction in turbulent flows: a critical review. *Exp. Fluids* **62**, 229 (2021).

10. Zhang, L. *et al.* Pyramid-Shaped Superhydrophobic Surfaces for Underwater Drag Reduction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **16**, 44319–44327 (2024).

11. Wei, J. *et al.* Durable superhydrophobic coatings for prevention of rain attenuation of 5G/weather radomes. *Nat. Commun.* **14**, 2862 (2023).

12. Manoudis, P. N. *et al.* Superhydrophobic films for the protection of outdoor cultural heritage assets. *Appl. Phys. A* **97**, 351–360 (2009).

13. Ferrari, M. & Benedetti, A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater. *Adv. Colloid Interface Sci.* **222**, 291–304 (2015).

14. Xue, X., Liang, G. & Zhang, B. Superhydrophobic anti-corrosion coating: Advancing research from laboratory to real marine corrosion environment. *Prog. Org. Coat.* **200**, 109020 (2025).

15. Xing, L., Zhou, Q., Chen, G., Sun, G. & Xing, T. Recent developments in preparation, properties, and applications of superhydrophobic textiles. *Text. Res. J.* **92**, 3857–3874 (2022).

16. Yamamoto, M. *et al.* Theoretical Explanation of the Lotus Effect: Superhydrophobic Property Changes by Removal of Nanostructures from the Surface of a Lotus Leaf. *Langmuir* **31**, 7355–7363 (2015).

17. Sun, M. *et al.* Artificial Lotus Leaf by Nanocasting. *Langmuir* **21**, 8978–8981 (2005).

18. Wenzel, R. N. RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER. *Ind. Eng. Chem.* **28**, 988–994 (1936).

19. Milionis, A., Loth, E. & Bayer, I. S. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials. *Adv. Colloid Interface Sci.* **229**, 57–79 (2016).

20. Verho, T. *et al.* Mechanically Durable Superhydrophobic Surfaces. *Adv. Mater.* **23**, 673–678 (2011).

21. Piłkowski, M., Morgiante, G., Myśliwiec, J., Kuchowicz, M. & Marczak, J. Environmental testing of hydrophobic fluorosilane-modified substrates. *Surf. Interfaces* **23**, 100987 (2021).

22. Nosonovsky, M. & Bhushan, B. Why re-entrant surface topography is needed for robust oleophobicity. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **374**, 20160185 (2016).

23. Vu, H. H., Nguyen, N. & Kashaninejad, N. Re-Entrant Microstructures for Robust Liquid Repellent Surfaces. *Adv. Mater. Technol.* **8**, 2201836 (2023).

24. Frías Gallardo, L., Montemartini, P. E. & Penoff, M. E. Enhanced slurry erosion resistance of low friction and highly hydrophobic halloysite-fluoro-polysilsesquioxane coatings. *Wear* **526–527**, 204875 (2023).

25. Uicich, J. F., Campos Marego, G. C., Malbos, L. B., Montemartini, P. E. & Penoff, M. E. Superhydrophobicity as a key factor in improving slurry erosion resistance of antifouling coatings. *J. Coat. Technol. Res.* **22**, 1521–1536 (2025).

26. Zheng, L., Wang, K., Hou, D., Jia, X. & Zhao, Z. Hierarchically-structured superhydrophobic POSS/PVDF composite membrane for anti-fouling and anti-wetting membrane distillation. *Desalination* **526**, 115512 (2022).

27. Xue, C.-H., Fan, Q.-Q., Guo, X.-J., An, Q.-F. & Jia, S.-T. Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by grafting of POSS-based polymers on fibers. *Appl. Surf. Sci.* **465**, 241–248 (2019).

28. Sánchez, M. *et al.* Chemical reactions affecting halloysite dispersion in epoxy nanocomposites. *J. Appl. Polym. Sci.* **136**, 47979 (2019).

29. G, R., G, R., N, S., R, C. & Hashmi, M. A. Enhancement of mechanical properties of epoxy/halloysite nanotube (HNT) nanocomposites. *SN Appl. Sci.* **1**, 296 (2019).

30. B, M. *et al.* Enhanced mechanical, thermal, and wear performance of halloysite nanotube infused carbon fiber epoxy composites. *Sci. Rep.* **15**, 30019 (2025).

31. Rehman, S. U. *et al.* Incorporation of Ceramic-Based Lyophilized Sepiolite Clay Enhances Mechanical Properties and Thermal Stability of HDPE. *Polym. Compos.* pc.70009 (2025) doi:10.1002/pc.70009.

32. Ouyang, J., Mu, D., Zhang, Y. & Yang, H. Mineralogy and Physico-Chemical Data of Two Newly Discovered Halloysite in China and Their Contrasts with Some Typical Minerals. *Minerals* **8**, 108 (2018).

33. Suárez, M., García-Rivas, J., García-Romero, E. & Jara, N. Mineralogical characterisation and surface properties of sepiolite from Polatli (Turkey). *Appl. Clay Sci.* **131**, 124–130 (2016).

34. Zhang, Y. *et al.* Phase transformation and morphology evolution of sepiolite fibers during thermal treatment. *Appl. Clay Sci.* **143**, 205–211 (2017).

35. Ozdemir, O., Cinar, M., Sabah, E., Arslan, F. & Celik, M. Adsorption of anionic surfactants onto sepiolite. *J. Hazard. Mater.* **147**, 625–632 (2007).

36. De Lima, J. A., Camilo, F. F., Faez, R. & Cruz, S. A. A new approch to sepiolite dispersion by treatment with ionic liquids. *Appl. Clay Sci.* **143**, 234–240 (2017).

37. Nohales, A., Solar, L., Porcar, I., Vallo, C. I. & Gómez, C. M. Morphology, flexural, and thermal properties of sepiolite modified epoxy resins with different curing agents. *Eur. Polym. J.* **42**, 3093–3101 (2006).

38. Jelić, A. *et al.* Design of halloysite modification for improvement of mechanical properties of the epoxy based nanocomposites. *Polym. Compos.* **42**, 2180–2192 (2021).

39. Penoff, M. E., Papagni, G., Yañez, M. J., Montemartini, P. E. & Oyanguren, P. A. Synthesis and characterization of an epoxy based thermoset containing a fluorinated thermoplastic. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **45**, 2781–2792 (2007).

40. Penoff, M. E., Montemartini, P. E. & Oyanguren, P. A. Novel trifluoromethylated epoxy based thermosets: synthesis and characterization. *Polym. Int.* **61**, 1073–1078 (2012).

41. Miccio, L. A., Otegui, J., Penoff, M. E., Montemartini, P. E. & Schwartz, G. A. Fluorinated networks dynamics studied by means of broadband dielectric spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **132**, app.42690 (2015).

42. Gu, Z., Duan, M. & Tu, Y. Hydrophobic fluorinated graphene templated molecular sieving for high efficiency seawater desalination. *Desalination* **523**, 115452 (2022).

43. Tian, Y. *et al.* Insights into the stability of fluorinated super-hydrophobic coating in different corrosive solutions. *Prog. Org. Coat.* **151**, 106043 (2021).

44. Hu, J., Fang, Z., Huang, Y. & Lu, J. Fabrication of superhydrophobic surfaces based on fluorosilane and TiO_2 /SiO_2 nanocomposites. *Surf. Eng.* **37**, 271–277 (2021).

45. Kwon, H.-M., Lee, S.-J. & Kim, C.-L. Fabrication of durable superhydrophobic stainless steel via two-step chemical etching and fluorosilane coating. *Mater. Chem. Phys.* **339**, 130743 (2025).

46. Fenton, S. E. *et al.* Per- and Polyfluoroalkyl Substance Toxicity and Human Health Review: Current State of Knowledge and Strategies for Informing Future Research. *Environ. Toxicol. Chem.* **40**, 606–630 (2020).

47. McCarthy, C. J., Roark, S. A. & Middleton, E. T. Considerations for toxicity experiments and risk assessments with PFAS mixtures. *Integr. Environ. Assess. Manag.* **17**, 697–704 (2021).

48. Baranov, O. V., Komarova, L. G. & Golubkov, S. S. Hydrophobic coatings based on triethoxy(octyl)silane. *Russ. Chem. Bull.* **69**, 1165–1168 (2020).

49. Chen, W., Karde, V., Cheng, T. N. H., Ramli, S. S. & Heng, J. Y. Y. Surface hydrophobicity: effect of alkyl chain length and network homogeneity. *Front. Chem. Sci. Eng.* **15**, 90–98 (2021).

50. Bayer, I. S. Superhydrophobic Coatings from Ecofriendly Materials and Processes: A Review. *Adv. Mater. Interfaces* **7**, 2000095 (2020).

51. Pratiwi, N., Zulhadjri, Arief, S., Admi & Wellia, D. V. Self-cleaning material based on superhydrophobic coatings through an environmentally friendly sol–gel method. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **96**, 669–678 (2020).

52. Alves, J. T., Silva, A. A. & Soares, B. G. Dual-functionalized ORMOSIL nanoparticles to enhance superhydrophobicity of epoxy based coatings. *Mater. Today Commun.* **41**, 110824 (2024).

53. Zhang, P., Qin, B. & Xia, J. UV Curable Robust Durable Hydrophobic Coating Based on Epoxy Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes (EP-POSS) and Their Derivatives. *ACS Omega* **7**, 17108–17118 (2022).

54. Baruwa, A. D., Akinlabi, E. T., Oladijo, O. P. & Mwema, F. M. Surface Coating Processes: From Conventional to Silane Organic Compound Applications: Recent and Prospects. in *Advances in Manufacturing Engineering* (eds Emamian, S. S., Awang, M. & Yusof, F.) 495–502 (Springer Singapore, Singapore, 2020). doi:10.1007/978-981-15-5753-8_45.

55. Kong, L., Kong, X., Ji, Z., Wang, X. & Zhang, X. Large-Scale Fabrication of a Robust Superhydrophobic Thermal Energy Storage Sprayable Coating Based on Polymer Nanotubes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12**, 49694–49704 (2020).

56. Xu, H., Wang, Y. & Han, X. Analytical considerations of thermal storage and interface evolution of a PCM with/without porous media. *Int. J. Numer. Methods Heat Fluid Flow* **30**, 373–400 (2020).

57. Huang, X. *et al.* Shape-stabilized phase change materials based on porous supports for thermal energy storage applications. *Chem. Eng. J.* **356**, 641–661 (2019).

58. Yang, J. *et al.* High-performance composite phase change materials for energy conversion based on macroscopically three-dimensional structural materials. *Mater. Horiz.* **6**, 250–273 (2019).

59. Yang, H. *et al.* Wood-based composite phase change materials with self-cleaning superhydrophobic surface for thermal energy storage. *Appl. Energy* **261**, 114481 (2020).

60. Hou, M. *et al.* Efficient Photothermal Anti-/Deicing Enabled by 3D Cu_{2-x} S Encapsulated Phase Change Materials Mixed Superhydrophobic Coatings. *Adv. Mater.* **36**, 2310312 (2024).

61. Shamshiri, M., Jafari, R. & Momen, G. An intelligent icephobic coating based on encapsulated phase change materials (PCM). *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **655**, 130157 (2022).

62. Li, B. & Zhang, J. Durable and self-healing superamphiphobic coatings repellent even to hot liquids. *Chem. Commun.* **52**, 2744–2747 (2016).

63. Sadjadi, S., Koohestani, F. & Atai, M. Pd on magnetic hybrid of halloysite and POSS-containing copolymer: An efficient catalyst for dye reduction. *Appl. Organomet. Chem.* **34**, e6006 (2020).

64. Xue, M. *et al.* Preparation and Flame Retardancy of Polyurethane/POSS Nanocomposites. *Chin. J. Chem. Phys.* **26**, 445–450 (2013).

65. Castillo, L. *et al.* Separación y purificación de fibras de sepiolita: contribución al procesamiento de arcillas especiales para uso industrial. *Geoacta* **36**, 113–127 (2011).

66. Li, B. & Zhang, J. Durable and self-healing superamphiphobic coatings repellent even to hot liquids. *Chem. Commun.* **52**, 2744–2747 (2016).

67. Faust, C. B. *Modern Chemical Techniques*. (Education Department, Royal Society of Chemistry, London, 1992).

68. Nikolic, G. *et al.* Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors* **10**, 684–696 (2010).

6. Acknowledges

The authors would like to acknowledge the National Research and Technical Council of Argentina (CONICET), the Engineering Faculty of the National University of Mar del Plata (UNMdP), the National Interuniversity Council (CIN) and the National Scientific Promotion Agency (ANPCyT).

The authors would also acknowledge the assistance of Gemini generative AI feature for ameliorating the visual impact of Scheme 3 and Scheme 4, based on our own foundational files.

7. Competing interests

The authors declare no conflict of interests

Supplementary information to

Robust Superhydrophobic Energy-Storage Coatings: Benchmarking and Substituting Fluorinated Chemistries with Eco-Friendly Alternatives

Jesica Micaela Herrera,[1] Julieta Fabienne Uicich,[2] Pablo Ezequiel Montemartini,[3] Martín Luong,[3] Luis Alejandro Miccio,[3] Marcela Elisabeth Penoff[3]

[1]Nanostructured Polymer Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina.

[2]Department of Chemical and Food Engineering, Faculty of Engineering, National University of Mar del Plata, Av. Juan B. Justo 4302, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

[3]Structural Thermosetting Composite Group, Institute of Research in Materials Science and Technology, National University of Mar del Plata, National Research Council of Argentina (CONICET), Av. Colón 10850, PC7600 Mar del Plata, Buenos Aires, Argentina

1) FTIR assignments for the chemical groups found in the analyzed samples.

Table S1. FTIR peak assignment

Sample	Signal	Assignments
HNT (hydroxylated)	3692	stretching of perpendicular surface –O–H of adsorbed water
	3621	–O–H stretching of inner hydroxyls of adsorbed water
	1650	the bending of –OH in adsorbed water
	1025	Si−O−Si stretching vibrations
	998	Si−O stretching vibrations
	907	–O–H deformation of inner hydroxyls
	794	Symmetric stretching of Si–O
	750	the perpendicular Si–O stretching
TEOS	2975	Aliphatic C–H stretch
	2929	ν_a CH_2
	2890	C-H stretch
	1442	δ CH_2
	1295	C-C skeletal vibration
	1166	Si—OCH_2 CH_3
	1100	Si—OCH_2 CH_3
	1074	Si—OCH_2 CH_3ν C–C (gauche)
PFOTES	2980	Aliphatic C–H stretch
	2932	ν_a CH_2
	2891	CH_3 symmetric stretch
	1444	ν_a CF_2, δ CH_2, ν CF_2 (A_2)
	1365	ν CF_2 (ax^6)
	1351	ν_s CF_2 (A_1) + ω CF_2 (A_2)
	1316	Si–CH scissoring deformation
	1296	C-C skeletal vibration
	1237	C-F
	1193	C-F, Si-O
	1166	Si—OCH2 CH3
	1103	Si—OCH2 CH3
	1079	Si—OCH2 CH3 ν C–C (gauche)
	1025	Si–O stretching
	777	Si−C stretching vibrations
	747	the perpendicular Si–O stretching
	698	the perpendicular Si–O stretching
TMOS	2960	Aliphatic C–H stretch
	2925	ν_a CH_2
	2842-2856	C-H stretch
	1465	δ CH_2
	1193	Si—OCH_3
	1108	Si—OCH_3

	1086	ν C–C (gauche)
	781-811	νs Si—C overlapped w/ νs and perpendicular Si–O
F-POSS@HNT	3694	Stretching of perpendicular surface –O–H of adsorbed water
	3622	–O–H stretching of inner hydroxyls of adsorbed water
	1630	Bending of –OH in adsorbed water[1]
	1445	ν_a CF_2, δ CH_2, ν CF_2 (A_2)
	1365	ν CF_2 (ax^6)
	1318	Si–CH scissoring deformation
	1236	C-F
	1192	C-F, Si-O
	1025	Si−O−Si stretching vibrations
	1004	Si−O stretching vibrations
	908	–O–H deformation of inner hydroxyls
	791	Symmetric stretching of Si–O
	748	Perpendicular Si–O stretching
SEP	3628	Stretching of –OH (from Mg_3OH)
	2150	Si—H bands at three or more frequencies in the range 2150-2000 cm^{-1} have been found in amorphous silicon (a-Si).
	1657	Deformation of -OH from water
	1210	Si-O vibration of the tetrahedral layer
	1079	Si-O vibration of the tetrahedral layer
	1012	Stretching of Si-O and Si-O-Si of the tetrahedral layer
	974	Si-O vibration of the tetrahedral layer
	784	Secondary quartz
	691	Bending vibration of Mg_3OH
	645	Bending vibration of –OH groups joined to octaedric Mg^{2+}
F-POSS@SEP	3689	Stretching of –OH (from Mg_3OH)
	3563	Stretching of –OH (from Mg_3OH)
	1657	Deformation of -OH from water
	1445	νa CF_2, δ CH_2, ν CF_2 (A2)
	1365	ν CF_2 (ax)
	1318	Si–CH scissoring deformation* (PFOTES)
	1208	Si-O vibration of the tetrahedral layer
	1007	Stretching of Si-O and Si-O-Si of the tetrahedral layer
	975	Si-O vibration of the tetrahedral layer
	846	Si—OH
	782	Secondary quartz (Sepiolite) Si−C stretching vibrations (PFOTES)
	747	perpendicular Si–O stretching
	690	Bending vibration of Mg_3OH
	645	Bending vibration of –OH groups joined to octahedral Mg^{2+}

H-POSS@SEP	3689	Stretching of –OH (from Mg_3OH)
	3563	Stretching of –OH (from Mg_3OH)
	2960	Aliphatic C–H stretch
	2925	ν_a CH_2
	2842-2856	C-H stretch
	1657	Deformation of -OH from water
	1208	Si-O vibration of the tetrahedral layer
	1007	Stretching of Si-O and Si-O-Si of the tetrahedral layer
	975	Si-O vibration of the tetrahedral layer
	846	Si—OH
	782	Secondary quartz (Sepiolite)
	747	perpendicular Si–O stretching
	690	Bending vibration of Mg_3OH
	645	Bending vibration of –OH groups joined to octahedral Mg^{2+}
H-POSS@HNT	3694	Stretching of perpendicular surface –O–H of adsorbed water
	3622	–O–H stretching of inner hydroxyls of adsorbed water
	2960	Aliphatic C–H
	2925	ν_a CH_2
	2842-2856	C-H stretch
	1630	bending of –OH in adsorbed water[1]
	1318	Si–CH scissoring deformation
	1025	Si−O−Si stretching vibrations
	1004	Si−O stretching vibrations
	908	–O–H deformation of inner hydroxyls
	791	Symmetric stretching of Si–O
	748	perpendicular Si–O stretching

2) FTIR spectra of the postcured coatings were collected to confirm the proper epoxy-amine conversion. These data were acquired using Thermo Scientific Nicolet 6700 spectrometer (Waltham, MA, USA).

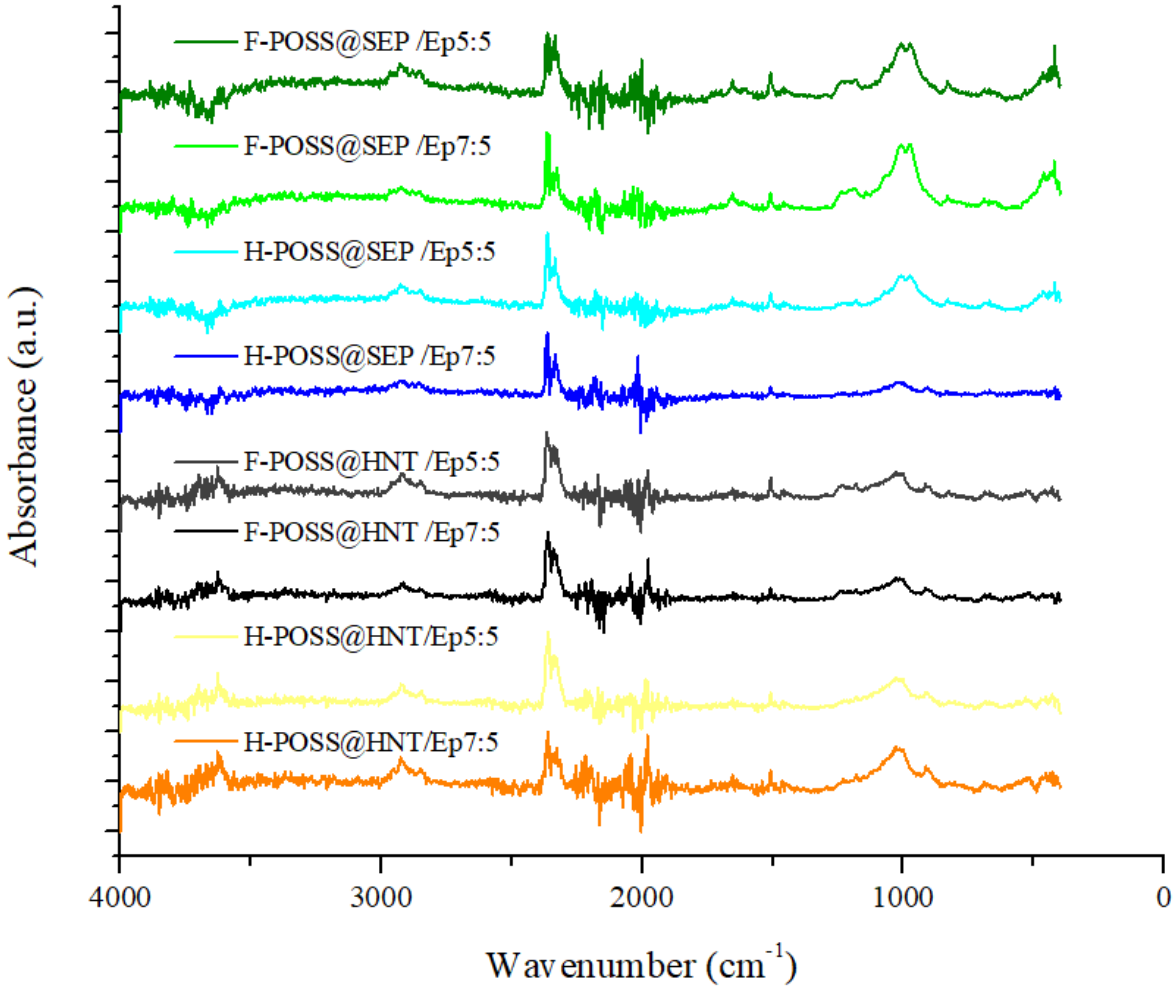
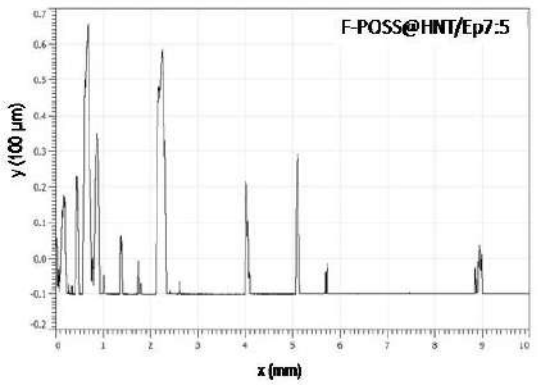
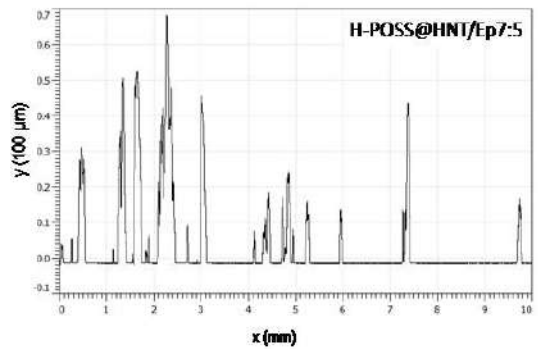


Figure S1. FTIR of postcured coatings.

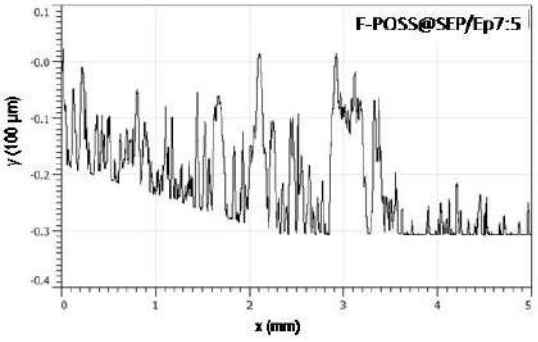
3) Roughness parameters for coatings with 7:5 ratio (NC:DGEBA)



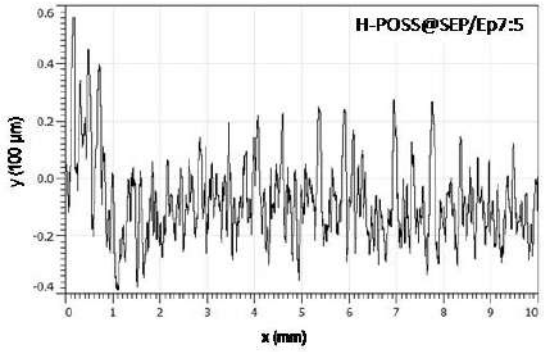
Parameter	µm
Mean value	-6.587
Median	-9.987
Ra	5.867
Rms (Rq)	11.44
Skew	4.037
Excess kurtosis	16.58



Parameter	µm
Mean value	-7.913
Median	-9.814
Ra	10.54
Rms (Rq)	14.10
Skew	1.074
Excess kurtosis	2.115



Parameter	µm
Mean value	-21.30
Median	-22.72
Ra	7.190
Rms (Rq)	8.434
Skew	0.6253
Excess kurtosis	-0.6214



Parameter	µm
Mean value	-7.913
Median	-9.814
Ra	10.54
Rms (Rq)	14.10
Skew	1.074
Excess kurtosis	2.115

Fig. S2. Roughness parameters

4) The mass of the paraffin attached to the microporous coatings´ surface in a JIS experiment was obtained as the percentage over to the percentage found for neat epoxy coating. Thus, negative values imply less retention than epoxy.

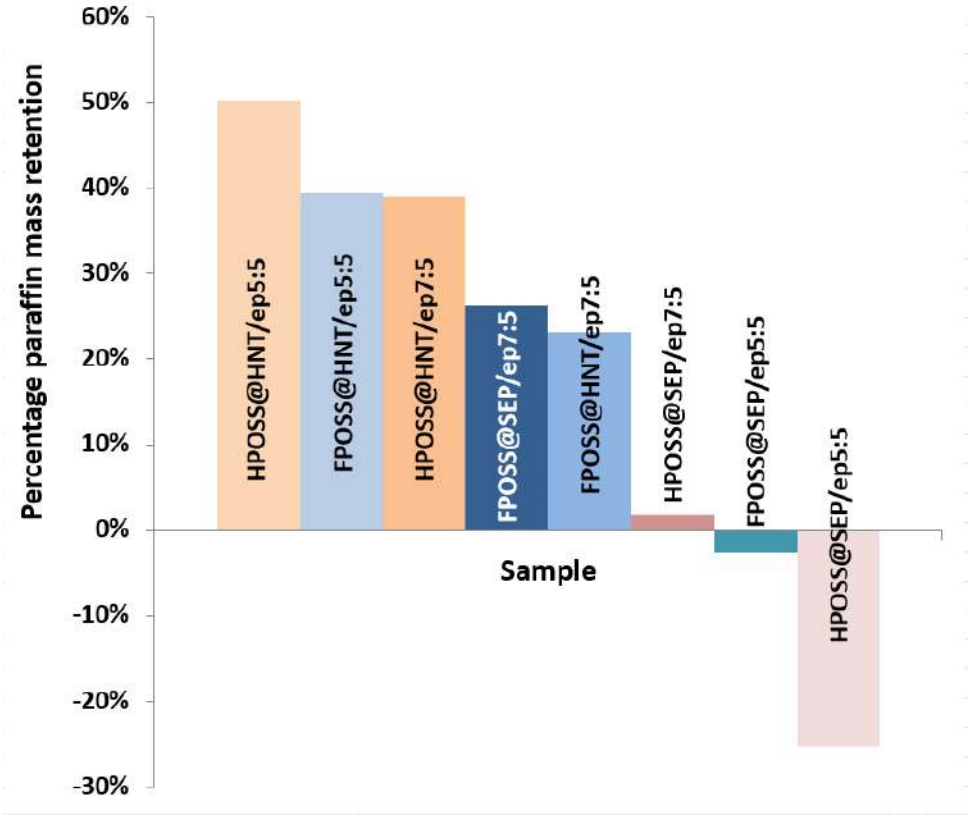


Figure S3. Mass paraffin percentage ultimately attached to coatings in a JIS experiment. Samples include NC:DGEBA ratio of 7:5 and 5:5