



## ESTUDIO DE LA BIRREFRINGENCIA FOTOINDUCIDA EN NANOCOMPUESTOS PREPARADOS A BASE DE UN AZOPOLÍMERO CON DIFERENTES NANOESTRUCTURAS DE CARBONO

R.J. Rodríguez-González<sup>a</sup>, A. Ramos Díaz de León<sup>a</sup>, E. Hernández-Hernández<sup>a</sup>, L. Larios-López<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Química Aplicada, Saltillo, Coah., [julia.rodriguez@ciqa.edu.mx](mailto:julia.rodriguez@ciqa.edu.mx), [aliciamosddl@hotmail.com](mailto:aliciamosddl@hotmail.com), [ernesto.hernandez@ciqa.edu.mx](mailto:ernesto.hernandez@ciqa.edu.mx), [leticia.larios@ciqa.edu.mx](mailto:leticia.larios@ciqa.edu.mx).

### RESUMEN:

Los polímeros fotosensibles de tipo azobenceno han sido ampliamente estudiados durante las últimas décadas debido a sus propiedades ópticas fotoinducidas. En los últimos años se ha buscado incrementar la respuesta fotoinducida de estos materiales mediante la incorporación de dopantes como nanoestructuras de carbono. En este trabajo se realizó la caracterización de la birrefringencia fotoinducida en nanocompuestos preparados a partir de mezclas entre un azopolímero previamente reportado (P0C6) y dos nanoestructuras de carbono comerciales (CNS), las cuales fueron un tipo de nanotubos (A) y otro de nanofibras (B). Los nanocompuestos fueron preparados por dos métodos diferentes de dispersión de las CNS: polimerización in-situ (M1) y ultrasonificación en el azopolímero (M2). El alineamiento fue inducido mediante luz linealmente polarizada de un láser de diodo de 405nm. Los resultados mostraron un incremento casi del 100% (P0C6= 0.046 y P0C6-BM1= 0.091) en los nanocompuestos M1, y para los M2, se obtuvieron valores de birrefringencia similares o incluso por debajo del valor del azopolímero (P0C6-AM2= 0.042). El tipo de CNS también influyó significativamente, ya que en los nanocompuestos M1, que mostraron mejor respuesta, en presencia de nanofibras se alcanzó un incremento del 98% (P0C6-BM1= 0.091), en tanto que con nanotubos se observó un incremento apenas del 58% (P0C6-AM1= 0.073). Estos resultados se pueden explicar en función de que las principales interacciones que se están dando entre las CNS y el azopolímero son de tipo  $\pi$ - $\pi$  y en este caso las CNS A presentaron mayor cantidad de defectos en la superficie, así como un menor diámetro (20-50nm) comparado con el de las nanofibras (100-150nm)

### 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros de tipo azobenceno han sido de gran interés en los últimos años por su respuesta óptica inducida mediante irradiación con luz visible, esto ha generado una gran cantidad de artículos y patentes acerca de las propiedades y aplicaciones de estos materiales<sup>[1]</sup>. Además, pueden presentar el comportamiento de un cristal líquido en función de la estructura química de los grupos azobenceno que se utilicen, lo que incrementa y estabiliza las propiedades ópticas que puedan presentar. En años recientes se ha reportado que mediante la incorporación de dopantes como nanopartículas de oro o plata, o algunos tipos de nanoestructuras de carbono (CNS), se puede lograr una mejora en la respuesta óptica de estos polímeros<sup>[2]</sup>. Anteriormente, en el grupo de cristales líquidos del CIQA fueron probadas nanopartículas de plata en algunos tipos de azopolímeros, con las cuales se logró estabilizar la respuesta inducida en azopolímeros mediante irradiación con luz láser de 460nm<sup>[3]</sup>. Por lo que en el presente trabajo se reporta el estudio de la incorporación de CNS comerciales, específicamente un tipo de nanotubos (A) y uno de nanofibras (B), con el fin de incrementar la respuesta obtenida en el polímero acrílico de tipo azobenceno (P0C6). También fue evaluado el comportamiento de cristal líquido en función del tipo de CNS



sobre el monómero modificado con grupos azobenceno (M0C6), el cual presenta una fase tipo nemática que inicia a una temperatura de 116°C<sup>[4]</sup>.

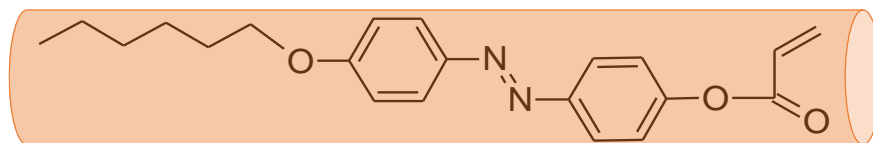
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales empleados en el presente trabajo fueron nanotubos (A) y nanofibras (B) de carbono adquiridos comercialmente, las cuales fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y Espectroscopia RAMAN. El azo monómero seleccionado fue sintetizado siguiendo la metodología previamente reportada<sup>[4]</sup>. El comportamiento de cristal líquido fue evaluado por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y Microscopía Óptica de Luz Polarizada (POM). La dispersión de las CNS seleccionadas se hizo mediante ultrasonificación usando tiempos de 25 minutos para la preparación de soluciones homogéneas de cada una de las CNS y 5 minutos más para la dispersión de alícuotas de éstas en el monómero o polímero tipo azobenceno. La preparación de los nanocompuestos se llevó a cabo mediante dos métodos diferentes: dispersando las CNS por ultrasonificación en el monómero que posteriormente fue polimerizado (M1), y preparando un polímero con el M0C6 para posteriormente incorporarle las CNS mediante ultrasonificación (M2). La polimerización se llevó a cabo por radicales libres con y sin CNS incorporadas, a 80°C en DMF como medio de reacción, usando 2% de AIBN como iniciador, durante un tiempo de reacción de 40 horas. Los polímeros con y sin CNS fueron recuperados mediante precipitación en una solución de agua/metanol (50/50). La birrefringencia fue inducida mediante irradiación con un haz de láser de diodo de 405 nm polarizado de manera lineal vertical usando un arreglo previamente reportado<sup>[4]</sup>. El cambio en la birrefringencia fue evaluado empleando un haz de láser de 633 nm linealmente polarizado a 45°.

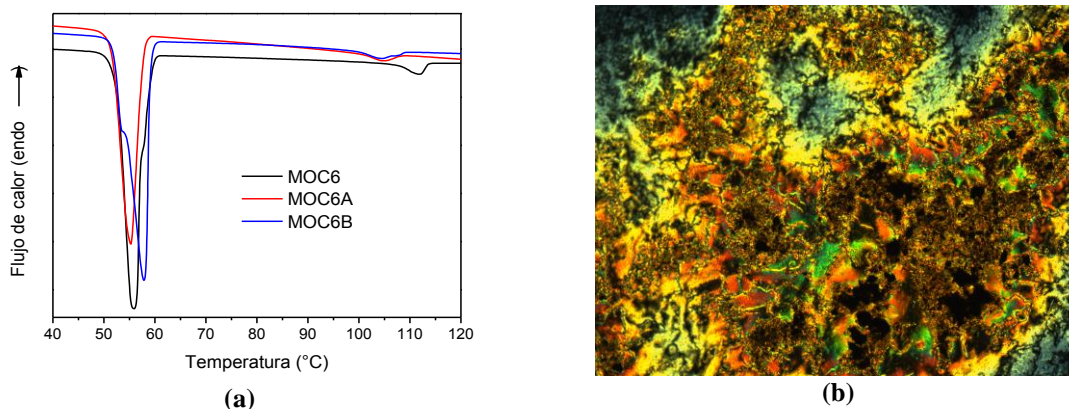
## 3. RESULTADOS Y DISCUSION

Las CNS seleccionadas para este estudio presentaron por espectroscopia RAMAN las dos bandas características de estos materiales (D y G)<sup>[5]</sup>, sin embargo, la relación  $I_{D/G}$ , la cual esta relacionada con la cantidad de defectos que éstas presentan, fue de 0.94 para los nanotubos (A), y para las nanofibras (B) fue de 0.16. Esto indica que las nanoestructuras A presentan mayor cantidad de defectos que B, lo cual influirá en el efecto que estas tengan sobre las propiedades del azopolímero estudiado en este trabajo. Además, por TEM se pudo observar que los diámetros de las nanofibras (B) están entre los 100 y 150 nm y para los nanotubos (A) entre los 20 y 50 nm, así como también que estos últimos exhibieron gran cantidad de defectos en sus capas externas, corroborando con ello lo observado por RAMAN.

Por otro lado, los compuestos de tipo azobenceno son moléculas que poseen una estructura en forma de rodillo (ver figura 1), y dependiendo de los grupos sustituyentes que estén enlazados a los anillos bencénicos, pueden presentar un comportamiento de cristal líquido. El monómero seleccionado (M0C6) en este estudio tiene enlazado a uno de los anillos bencénicos una cadena oxialquílica con una longitud de 6 átomos de carbono y el otro anillo presenta el grupo monomérico tipo acrílico. Esta estructura le confiere las propiedades de un cristal líquido que presenta una fase nemática que inicia en los 116°C y funde cerca de los 60°C<sup>[4]</sup>. Cuando se le incorporaron las CNS estas transiciones se vieron afectadas, como se puede observar en la figura 2.



**Figura 1.** Estructura tipo rodillo del monómero M0C6.



**Figura 2.** (a) Termogramas de DSC del MOC6 y sus mezclas con las CNS A y B. (b) Textura de cristal líquido de la mezcla del MOC6 con CNS A.

Los termogramas (Figura 2a) muestran el desplazamiento de las temperaturas de ambas transiciones con respecto a las observadas para el MOC6, debido a las interacciones que se están presentando entre los anillos bencénicos del MOC6 y los planos gráfiticos de las CNS<sup>[2]</sup>. Estos resultados, agrupados en la tabla 1, no muestran una clara diferencia en el efecto de A o B sobre el comportamiento de cristal líquido del MOC6. No obstante, el hecho de observar cambios en las temperaturas de sus transiciones confirma que se están presentando cierto tipo de interacciones entre las CNS y el monómero, siendo las más probables las de tipo  $\pi-\pi$ <sup>[2]</sup>. La figura 2b muestra la textura obtenida para la mezcla MOC6A, en ella se pueden ver zonas de buena dispersión, sin embargo, se presentaron zonas oscuras correspondientes a agregados de los nanotubos. Las características de cristal líquido solo fueron evaluadas en el monómero, ya que la alta viscosidad de los polímeros obtenidos dificulta esta evaluación.

**Tabla 1.** Temperaturas de las transiciones de fase del MOC6 y sus mezclas con las CNS A y B.

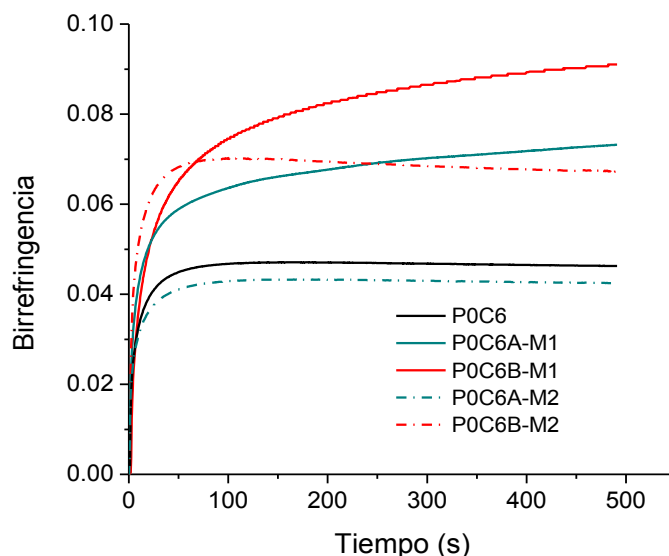
Muestra	T de transición de fase cristal líquido (°C)	T de cristalización (°C)
MOC6	116.0	56
MOC6N	104.50*	55
MOC6F	105.0*	58

\*Datos tomados en el valor máximo de la señal de la transición.

Para el estudio de la birrefringencia fueron preparadas películas delgadas usando la técnica de *spin-coating*. Estas películas fueron irradiadas con un haz de láser de 405 nm y el cambio producido fue seguido con ayuda de un láser de longitud de onda de 633 nm. Como se mencionó en la parte experimental, la dispersión de las CNS se realizó previo a la polimerización (M1) y posterior a ésta (M2). De acuerdo a los resultados mostrados en la figura 3, se puede afirmar que la dispersión de las CNS seleccionadas mejora la respuesta del POC6, ya que solo una de las películas evaluadas mostró valores ligeramente inferiores a los mostrados por el azopolímero. Al comparar la respuesta obtenida en función de la metodología empleada para la preparación de los nanocompuestos, el valor más alto de birrefringencia alcanzado lo presentan los nanocompuestos preparados mediante M1 (línea continua). Esto ya ha sido reportado previamente<sup>[6]</sup>, ya que es más sencillo dispersar las CNS en moléculas pequeñas que en moléculas de gran tamaño como los



polímeros. Además, como se observó en la evaluación de las características de cristal líquido, se genera una mejor interacción entre el monómero y las CNS, la cual se mantiene después de polimerizar. Finalmente, es importante mencionar que en el caso de los nanocompuestos M1, se observa que éstos no han alcanzado el estado fotoestacionario en el tiempo de irradiación seleccionado, a diferencia de lo que se observa para el polímero puro (P0C6) y de los nanocompuestos M2 (línea punteada), lo cual indica que éstos azopolímeros (P0C6A-M1 y B-M1) pueden alcanzar valores más altos a mayor tiempo de irradiación. Los resultados finales se muestran en la tabla 2.

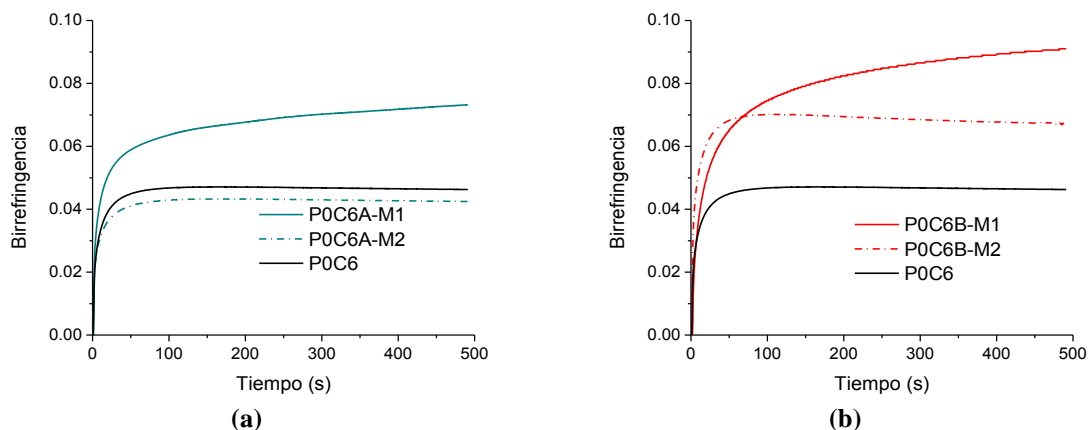


**Figura 3.** Birrefringencia foto-inducida de los azopolímeros mezclados con CNSs previo (línea continua) y posterior a su polimerización (línea punteada).

**Tabla 2.** Resultados obtenidos en la evaluación de la birrefringencia fotoinducida en el azopolímero estudiado y los diferentes nanocompuestos obtenidos.

Polímero	Birrefringencia máxima
P0C6	0.04738
P0C6A-M1	0.07343
<b>P0C6B-M1</b>	<b>0.09077</b>
P0C6A-M2	0.04344
P0C6B-M2	0.07028

Al comparar el efecto del tipo de CNS empleada (Figura 4), las nanofibras (B) generaron la mejor respuesta cuando estas son dispersadas previo a la polimerización, lo cual se puede asociar a una mayor interacción entre la CNS y los grupos monoméricos, no solo por la metodología empleada para su dispersión, sino además a las características que presentan estas nanofibras, como la menor cantidad de defectos en sus capas externas y el mayor tamaño en sus dimensiones, lo que facilita la interacción de los anillos bencénicos del M0C6 sobre los planos gráficos de la CNS<sup>[2]</sup>.



**Figura 4.** Comparativo de la birrefringencia foto-inducida en los azopolímeros de acuerdo al tipo de CNS, (a) Nanotubos de carbono (A), y (b) Nanofibras de carbono (B).

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados del presente estudio mostraron que la adición de CNS modifican las características de cristal líquido del MOC6. La birrefringencia se ve incrementada con la presencia de éstas. El método de incorporación fue importante en la respuesta observada, ya que en el caso de los polímeros con CNS añadidas pre-polimerización se obtuvo una mejor respuesta, además de que no se observó que éstos alcanzaran un estado foto estacionario durante el periodo de irradiación. Finalmente, el P0C6B-M1 presentó los valores de birrefringencia mayores.

**Agradecimientos.** Al CIQA y al Laboratorio Nacional de Materiales Grafénicos (LNMG) por el apoyo otorgado al proyecto interno 6159. A Guadalupe Méndez y Julieta Sánchez por el apoyo técnico en la caracterización de los materiales

#### BIBLIOGRAFÍA

1. A. Priimagi, A. Shevchenko, "Azopolymer-Based Micro- and Nanopatterning for Photonic Applications", *J. Polym. Sci., Part B: Polym Phys.*, Vol. 52, 2014, pp. 163-182.
2. C. Vijayakumar, B. Balan, M. Kim, M. Takeuchi, "Noncovalent Functionalization of SWNTs with Azobenzene-Containing Polymers: Solubility, Stability, and Enhancement of Photoresponsive Properties", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 115, 11, 2011, pp 4533-4539.
3. L. F. Mora, "Estudio de las propiedades de birrefringencia fotoinducida de mezclas de poliésteres líquido cristalinos fotosensibles con nanopartículas de plata", Tesis Maestría, Centro de Investigación en Química Aplicada, 2014.
4. R. J. Rodríguez-González, L. Larios-López, D. Navarro-Rodríguez, C. Solano, G. Martínez-Ponce, "Optical and Liquid Crystalline Properties of New Alkyl-Substituted Azopolymers", *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, Vol. 511, 2009, pp. 283-291.
5. M. Tachibana, "Characterization of Laser-Induced Defect Sand Modification in Carbon Nanotubes by Raman Spectroscopy", in *Physical and Chemical Properties of Carbon Nanotubes*, (InTech, Croatia 2013. ISBN 978-953-51-1002-6), Chapter 2, pp. 31-52.
6. E. Beyou, S. Akbar, P. Chaumont, P. Cassagnau, "Polymer Nanocomposites Containing Functionalised Multiwalled Carbon Nanotubes: a Particular Attention to Polyolefin Based Materials," in *Syntheses and Applications of Carbon Nanotubes and Their Composites* (InTech, Croatia 2013. ISBN: 978-953-51-1125-2), Chapter 5, pp. 77-115.