

CAPÍTULO II

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 POLÍMEROS CONDUCTORES

2.1.1 Mecanismo de conducción

La conversión de un polímero ordinario de material aislante a conductor se debe primeramente a la presencia de una conjugación extendida y deslocalizada originada por la superposición de los electrones de los orbitales π . Otra condición necesaria es la oxidación o reducción del polímero. La oxidación, llevada a cabo por una especie química, genera una cadena de polímero cargada positivamente y asociada a un anión. De forma análoga, la reducción genera una carga negativa a lo largo de la cadena con el catión asociado. Este proceso es conocido como “dopaje” y las especies aniónicas o catiónicas incorporadas se identifican como “dopantes”. Las cargas de la cadena se encuentran generalmente deslocalizadas sobre determinadas unidades monoméricas del polímero, causando la relajación de su geometría a una conformación energéticamente favorecida. [10,11]. Dichos segmentos de polímero constituyen las llamadas “islas” de carga que se forman alrededor de los iones de la sustancia dopante [12].

Para explicar el fenómeno de conductividad eléctrica en los polímeros no es posible utilizar la simple teoría clásica de bandas del estado sólido. En un sólido simple, los orbitales atómicos de cada átomo se superponen con los orbitales análogos de los átomos vecinos en todas las direcciones para producir orbitales moleculares.

Los orbitales moleculares, energéticamente similares, al ser situados juntos en un diagrama de energía forman bandas de energía continuas. La

banda más alta ocupada se denomina banda de valencia y la banda inferior desocupada se identifica como banda de conducción. El intervalo entre las bandas se reconoce como banda prohibida. Las propiedades eléctricas de los materiales convencionales dependen del llenado de las bandas. Cuando éstas se encuentran llenas o vacías no ocurre conducción eléctrica.

En los polímeros conjugados, al ser removido un electrón de su banda de valencia mediante el proceso de oxidación, se crea una vacancia que no se deslocaliza completamente como lo presupone la teoría de bandas clásica. Este proceso genera la formación de cationes radicales en el polímero que constituyen las ya descritas “islas” o deformaciones estructurales en las cadenas. El catión radical posee un orbital de enlace desestabilizado que energéticamente se ubica en la banda prohibida [13]. En la formación de esta especie, la banda de conducción y valencia permanecen vacía y llena respectivamente.

El catión radical resultante de la oxidación es nombrado “polarón” y se estabiliza polarizando el medio a su alrededor. En caso de que el proceso fuese de reducción, el polarón formado correspondería con un anión radical. Estas especies poseen un spin de $\frac{1}{2}$ por tener un electrón desapareado.

Si otro electrón es extraído de la estructura del polímero, se consideraría la formación de un nuevo polarón en un segmento diferente de la cadena del polímero. Sin embargo, es más favorable que el electrón sea removido de la estructura polarónica generándose un bipolarón, estructura más estable en comparación a la existencia de dos polarones. A niveles altos de dopaje, la repulsión electrónica entre las cargas iguales del bipolarón, son contrarrestadas por los dopantes, contribuyendo a su estabilidad.

Los niveles energéticos de los bipolarones, al igual que en el caso de los polarones, se ubican en la banda prohibida. Éstos se encuentran vacíos si

fueron generados por un proceso de oxidación o completamente llenos, si son el resultado de la reducción del polímero. Debido a ello, los bipolarones son especies sin spin, lo cual explica los resultados de resonancia de spin del electrón (RSE), en donde disminuye la intensidad de la señal de spin en polímeros con alto nivel de dopaje, sin afectación de sus propiedades eléctricas [10,14].

En polímeros que poseen un estado basal degenerado, es decir, formas resonantes equivalentes, los bipolarones se disocian en dos cationes independientes que son también diamagnéticos, los cuales se conocen como solitones. Este caso se presenta en el poliacetileno [13].

Las formas descritas: polarones, bipolarones y solitones, son esencialmente distorsiones estructurales con cargas, que son movibles a lo largo de las cadenas. A niveles de concentración en el polímero suficientemente altos, éstas pueden moverse a lo largo de las cadenas y funcionar como portadores de cargas, haciendo posible el fenómeno de conductividad eléctrica.

2.1.2 Polianilina y polipirrol

La polianilina (PANI) es un polímero de alto peso molecular. Esta compuesta por unidades repetitivas de anilina conectadas para formar una cadena de átomos alternados de nitrógeno y anillos bencénicos. En dependencia del grado de oxidación de los átomos de nitrógeno, la estructura de la PANI puede ser clasificada como leucoemeraldina base (LB), en la cual se encuentra completamente reducida; emeraldina base (EB), en la cual la mitad de sus unidades están oxidadas y pernigranilina base (PNB), en donde todas las unidades están oxidadas. La sal de emeraldina conductora (ES) puede ser obtenida por dopaje oxidativo de la LB o por la protonación de la

EB mediante el dopaje con ácidos protónicos (H^+A^-) [15]. Los procesos redox en la PANI son reversibles lo cual sumado a su estabilidad ambiental, favorece sus aplicaciones. La figura 2.1 muestra la representación de las estructuras descritas.

Las propiedades de la PANI dependen del modo de síntesis. Generalmente es preparada por la oxidación directa de la anilina empleando un agente oxidante químico apropiado o por oxidación electroquímica sobre electrodos fabricados de diferentes materiales.

Para la síntesis química se han usado diversos agentes oxidantes como persulfato de amonio [16,17], peróxido de hidrógeno [18], etc. Sus cantidades estequiométricas varían de acuerdo a lo reportado, aunque se ha observado degradación del polímero cuando se ha utilizado una alta concentración de oxidante [19]. La reacción se lleva a cabo en un medio ácido, con un pH entre 0 y 2. La PANI ha sido preparada con formas diversas tales como membranas independientes [20], partículas de polímero [21], capas sobre partículas [22], suspensiones coloidales [23], nanopartículas [24], etc.

A partir de la síntesis electroquímica, la oxidación anódica de la anilina es efectuada generalmente sobre un electrodo inerte de platino, usando métodos potencioestáticos y galvanostáticos [25].

Las propiedades eléctricas de la PANI dependen de la temperatura, la humedad, las especies dopantes incorporadas, los grupos funcionales del monómero, condiciones de preparación, etc. Todos estos factores mencionados influyen directamente sobre la morfología del polímero. Los valores máximos de conductividad de la PANI son alcanzados cuando se encuentra protonada en un 50% [26].

A pesar de que teóricamente se predice que el estado energéticamente favorecido son las especies bipolarónicas, se ha evidenciado que los

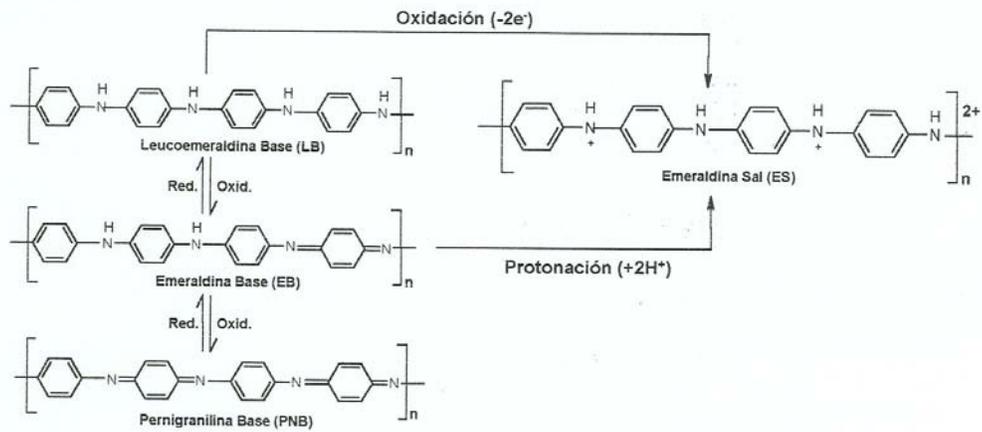


Figura 2.1 Estados de oxidación de la polianilina.

portadores de carga responsables de su alta conductividad eléctrica son los polarones [26].

Las bandas polarónicas que se sitúan en la banda prohibida, permiten que los electrones sean térmicamente promovidos a temperatura ambiente a las bandas vacías, resultando en el fenómeno de la conducción eléctrica.

El polipirrol (PPy) es otro de los polímeros conductores ampliamente estudiado por la versatilidad de sus aplicaciones, basadas en sus propiedades eléctricas y estabilidad ambiental.

En la cadena del PPy, las cargas pueden ser reversiblemente insertadas o removidas del polímero conductor a través de un proceso redox. El proceso se realiza fácilmente por tener el bajo potencial de oxidación del PPy, como en el caso de la PANI [26]. La figura 2.2 muestra una representación simbólica del proceso entre la especie conductora y la aislante.

El PPy puede ser obtenido también por síntesis química o electroquímica. La síntesis química se realiza mediante la oxidación química y polimerización del monómero pirrol, produciendo un polvo negro, correspondiente al precipitado de PPy [8]. Una ventaja de esta síntesis es que puede ser utilizada el agua como solvente. A partir de la polimerización electroquímica anódica del pirrol, se obtiene una película de PPy sobre el electrodo de trabajo. Acero inoxidable, grafito o platino son los materiales más comúnmente utilizados en la fabricación de los electrodos [27].

De forma similar, el mecanismo de conducción del PPy se explica por la formación de especies polarónicas y bipolarónicas, éstas últimas a altos niveles de dopaje. Bajo acción de un campo eléctrico, estos defectos cargados se ponen en movimiento a lo largo de las cadenas permitiendo la conducción de corriente.

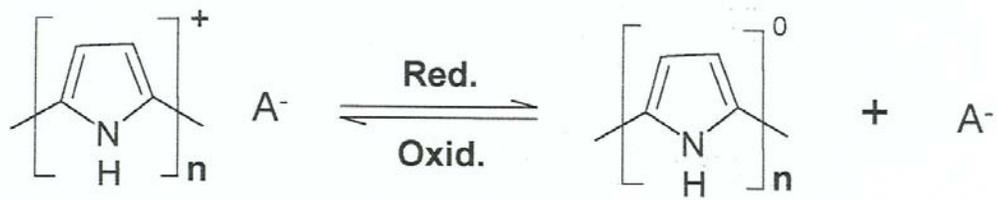


Figura 2.2 Proceso redox entre los estados conductor y aislante del polipirrol.

2.2 MATERIALES COMPUESTOS

2.2.1 Definición

El término de “materiales compuestos” es definido en la literatura como una combinación de dos constituyentes, una matriz adhesiva y un componente de refuerzo. Sin embargo, este vocablo es también utilizado para nombrar el conjunto formado por la unión de polímeros electroconductores con polímeros convencionales. En este caso, los materiales compuestos pueden ser simples mezclas, combinaciones sustrato-huésped o copolímeros. Una definición más general expresa que es la combinación heterogénea de dos o más fases homogéneas que como resultado presenta propiedades diferentes a las de los componentes por separado [28].

2.2.2 Preparación

Los materiales compuestos de polímeros con conductividad intrínseca pueden ser preparados mediante polimerización química o electroquímica in situ, polimerización interfacial, copolimerización, mezclado directo de los componentes, entre otras técnicas aplicables.

La polimerización química puede ser llevada a cabo incorporando el oxidante o el monómero a un sustrato adecuado. Este proceso puede ser realizado por varias vías: poniendo en contacto el sustrato con una solución adecuada que contenga al oxidante o monómero, mezclando los componentes en solución para luego mediante casting evaporar el solvente, exponiendo el sustrato a los vapores del monómero, etc. Luego el material es puesto en contacto con el monómero u oxidante según el caso, produciéndose la polimerización. Otra variante es adicionar el monómero a una solución que contenga el sustrato o polímero matriz con el oxidante. Si el potencial de

oxidación es lo suficientemente bajo, la polimerización ocurre inmediatamente y el material compuesto precipita. Si la polimerización no es rápida, se puede dejar evaporar el solvente, mediante casting. Por medio de la polimerización química se han preparado materiales compuestos conductores en forma de películas, partículas recubiertas, fibras, etc [29,30].

Otro caso reportado ha sido tratar con plasma de oxígeno las películas de termoplásticos y luego introducirlas en una solución del monómero, oxidante y dopante. El polímero conductor polimeriza adhiriéndose a la superficie del termoplástico debido a los grupos óxidos y peróxidos creados durante el tratamiento por plasma [31].

La polimerización en emulsión es un caso comúnmente usado dentro de la polimerización química. Generalmente se disuelve el polímero matriz y el monómero en un solvente adecuado que forma una fase dispersa al adicionar un surfactante en solución acuosa que constituye la fase continua del sistema. Finalmente al agregar la solución acuosa del oxidante y dopante, se produce la polimerización. También es utilizada la polimerización por emulsión invertida donde se invierten los componentes entre las fases continua y dispersa. El material compuesto precipita usando un solvente adecuado [32, 33].

Para una polimerización electroquímica, los electrodos son recubiertos por un material polimérico con la suficiente porosidad que permita la incorporación del monómero y el dopante. La electropolimerización puede ser usada para recubrir electrodos de formas geométricas diferentes, resultando en la formación de los materiales compuestos. Esta técnica se usa también para la preparación de materiales compuestos de gel conductores. Los electrodos son introducidos en el gel en el momento en que se produce el proceso de su polimerización/gelación. Posteriormente se introduce el monómero y el

electrolito. Finalmente la polimerización se produce electroquímicamente [34].

La polimerización interfacial se lleva a cabo utilizando una membrana porosa que permita el paso al monómero y/o al solvente. A un lado de la membrana se coloca el oxidante y del otro lado el monómero, ya sea en solución o en fase vapor. El sitio de la matriz donde ocurre la polimerización depende de la movilidad relativa del oxidante y el monómero. Los solventes en caso de ser usados, influyen en el proceso de transporte del monómero y el oxidante a través de la membrana [35].

Los métodos convencionales empleados para sintetizar polímeros electroconductores, ya sean electroquímicos o químicos, pueden ser usados también con el objetivo de formar copolímeros partiendo de una mezcla de varios monómeros [36].

La integración de los componentes después de la polimerización, es otra de las técnicas mencionadas. Para ello se utiliza el método de casting, el mezclado mecánico con calor, etc.

Los polímeros convencionales pueden ser mezclados en solución o en estado fundido. Sin embargo, los polímeros electroconductores no son solubles fácilmente y se descomponen térmicamente sin tener punto de fusión. Recientemente se ha encontrado que la presencia de moléculas con comportamiento de surfactantes como dopantes en las sales de los polímeros, mejoran drásticamente su solubilidad. Estas moléculas pueden establecer interacciones con el polímero matriz, favoreciendo un buen mezclado. Otra manera de aumentar la solubilidad de los polímeros electroconductores es incorporar grupos alquídicos o alcóxidos a sus cadenas, pese a disminuir sus propiedades eléctricas. Se ha reportado también que los dopantes de cadenas largas, favorecen la procesabilidad de los polímeros conductores. Estas

moléculas funcionan como plastificantes, lo cual permite su procesamiento mediante mezclado mecánico con calor [37].

2.2.3 Extrusión

La extrusión es una técnica de procesamiento donde granos o polvos de un material polimérico son fundidos y forzados a pasar a través de un dado por medio de presión, obteniéndose un objeto de sección transversal uniforme. Mediante la extrusión es posible mezclar varios componentes poliméricos y preparar materiales compuestos de diferentes formas.

Un extrusor está constituido principalmente por un tornillo de Arquímedes o husillo que se ajusta con precisión dentro de una camisa cilíndrica o barril, apenas con el espacio suficiente para girar. Convencionalmente presentan cuatro zonas: alimentación, compresión, dosificación y finalmente la zona del dado.

En la zona de alimentación, el polímero se precalienta y se transporta a las siguientes partes. En la segunda zona se expulsa el aire atrapado entre los gránulos originales, se mejora la transferencia de calor entre las paredes del barril calentado conforme el material se vuelve menos espeso y se da el cambio de densidad que ocurre durante la fusión. Su diseño depende de las características del polímero a extruir. La función de la zona de dosificación es homogenizar el material fundido en cuanto a temperatura y presión. Finalmente la zona del dado, le confiere la geometría al producto final. Usualmente al inicio de esta región se ubica un portamalla, formado por placas perforadas y mallas de acero que tienen la función de evitar el paso de materiales extraños, ayudar a aumentar la presión y eliminar el flujo rotacional del plástico fundido, transformándolo en flujo lineal, paralelo al eje del husillo.

Existen diferentes tipos de extrusores; los más comunes son el extrusor de tornillo simple y el de tornillos gemelos o doble husillo. Sin embargo, hay otros tipos menos conocidos como los extrusores de disco, el extrusor tipo Maxwell, los extrusores de movimientos alternativos, etc.

En el presente trabajo se utilizó un extrusor tipo Maxwell para obtener películas de termoplásticos y preparar materiales compuestos electroconductores por mezclado directo de los polímeros en el equipo. La figura 2.3, muestra una sección transversal de extrusor utilizado.

El extrusor tipo Maxwell esta constituido por una parte fija o estator y un rotor. La parte fija define la salida en la dirección al eje horizontal del cilindro. La alimentación al equipo, a través de la tolva, se produce adyacente a la superficie cilíndrica del rotor. Durante el proceso de extrusión, una carga del polímero alimentado se deposita en una porción cilíndrica del rotor, el cual se encuentra alineado al eje horizontal. El material es impulsado axialmente a lo largo de la superficie cilíndrica del rotor hacia la zona de esfuerzos cortantes por medio de su rotación. Adicionalmente, una guía estacionaria situada adyacente al rotor permite empujar el material a la zona de esfuerzos cortantes y a su vez aísla la entrada de la zona mencionada [38].

El extrusor Maxwell admite procesar pequeñas cantidades, permite el mezclado y composición de polímeros, el material posee una mínima exposición al calor, acepta alimentar polímeros en diferentes presentaciones, tiene la habilidad de eliminar sustancias volátiles y es posible realizar modificaciones en el equipo según el polímero a extruir, entre otras características distintivas.

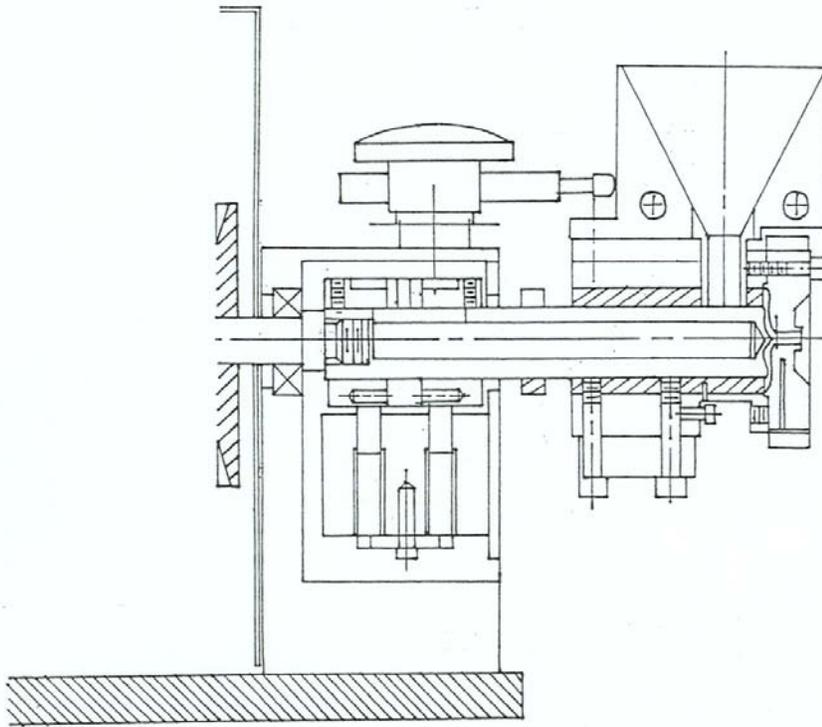


Figura 2.3 Sección transversal del extrusor de laboratorio Maxwell, modelo CS-194 AV.

2.3 CARACTERIZACIÓN TÉRMICA DE POLÍMEROS

2.3.1 Transiciones térmicas

Existen marcadas diferencias entre el comportamiento térmico de los polímeros y las moléculas simples. El movimiento molecular de un polímero es promovido por su energía térmica, que a su vez se contrapone a las fuerzas de cohesión que se presentan entre los segmentos estructurales a lo largo de la cadena o entre cadenas vecinas. Estas fuerzas de cohesión y las transiciones térmicas en los polímeros dependen, por tanto, de su estructura. Existen dos temperaturas importantes en las cuáles ciertas propiedades físicas de los polímeros cambian drásticamente: éstas son identificadas como la temperatura de transición vítrea (T_g) y el punto de fusión (T_m).

Para un polímero amorfo, la transición sólido-líquido ocurre gradualmente, pasando por un estado intermedio elástico sin transformación de fase. La transición de un estado vítreo, frágil y duro a un estado elástico, blando ocurre en un pequeño intervalo de temperatura conocido como temperatura de transición vítrea. En el estado vítreo, los segmentos de cadenas se encuentran fijos en determinadas posiciones debido a las fuerzas intermoleculares presentes, los átomos sólo oscilan mediante movimientos vibratoriales de baja amplitud. Al incrementarse la temperatura, la amplitud de las vibraciones aumenta y un número sustancial de segmentos de cadena adquieren suficiente energía para vencer las restricciones intermoleculares y permitirse movimientos rotacionales y de traslación. Por ello, la T_g está referida al inicio de los movimientos cooperativos a gran escala de segmentos de cadena. En el caso de un polímero semicristalino, la transformación descrita ocurre solamente en sus zonas amorfas. Las regiones cristalinas

permanecen invariables y actúan como elementos de refuerzo impartiendo dureza y rigidez a la muestra [39].

La transición vítrea es un proceso complejo que involucra factores termodinámicos y cinéticos. La parte termodinámica está basada en consideraciones de entropía en el estado vítreo, mientras que la teoría cinética considera el fenómeno de relajación asociado con la transición vítrea.

La temperatura de transición vítrea depende de parámetros estructurales, ambientales y de composición. Entre los factores que la afectan se encuentran la flexibilidad de las cadenas, el peso molecular, la estereoregularidad, presencia de impurezas, la cristalinidad, la historia del procesamiento del polímero, los entrecruzamientos y ramificaciones, etc [39,40].

Al continuar el calentamiento del polímero mas allá de su temperatura de transición vítrea, se alcanza una temperatura en la cual las zonas cristalinas comienzan a fundirse. La fusión involucra un cambio del estado sólido cristalino al estado líquido. El punto de fusión cristalina de equilibrio, T_m , para los polímeros se corresponde con el valor de temperatura en el cual la última porción de cristalinidad desaparece [40].

La naturaleza macromolecular y la existencia de una distribución de pesos moleculares provocan un amplio rango de T_m para los polímeros. El punto de fusión que se obtiene es menor que el punto de fusión termodinámico ideal, debido a que el proceso de cristalización involucra defectos inherentes en el cristal resultante.

El proceso de fusión en los polímeros puede ser descrito por la ecuación de energía libre:

$$T_m = \Delta H_m / \Delta S_m$$

Donde ΔH_m , representa la diferencia en energías de cohesión entre las cadenas en los estados cristalinos y líquidos, mientras que ΔS_m representa la

diferencia del grado de orden de las moléculas del polímero entre los dos estados. ΔH_m es generalmente independiente del peso molecular, y la presencia de grupos polares en las cadenas pueden aumentar la magnitud del ΔH_m . ΔS_m depende no sólo del peso molecular, sino también de factores estructurales tales como la rigidez. Cadenas flexibles en el estado fundido podrían ser capaces de asumir gran número de conformaciones en comparación a las cadenas rígidas, lo cual resulta en un valor superior de ΔS_m .

La fusión es considerada como una transición termodinámica de primer orden que involucra un cambio de fases y esta asociada con discontinuidades en las propiedades extensivas termodinámicas primarias. En principio, cualquier propiedad cuyo valor sea diferente para los estados cristalinos y amorfos provee un método conveniente para la medición del punto de fusión [39].

2.3.2 Análisis térmico

El análisis térmico comprende un grupo de técnicas en las cuales una propiedad física de una sustancia es medida en función de la temperatura o el tiempo mientras la sustancia es sometida a un programa de temperatura controlado [41]. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, los cuales se diferencian en las propiedades medidas y con relación a los programas de temperatura utilizados. Entre estos métodos referidos se encuentran la termogravimetría (TGA) y el análisis diferencial de barrido (DTA).

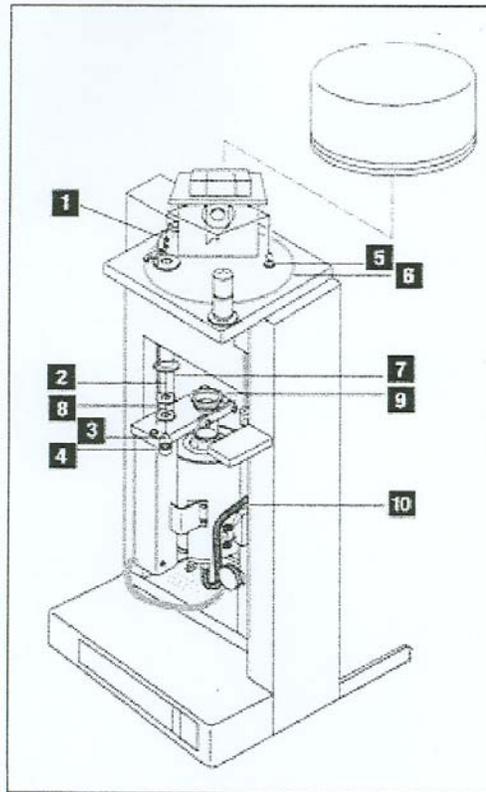
En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura y el tiempo al ser sometida a un programa de temperatura

determinado. La representación de la masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los instrumentos comerciales modernos empleados en termogravimetría constan de una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte (o algunas veces reactiva) y un microprocesador/microordenador para el control del instrumento y la adquisición y visualización de datos. Además, existe la opción de añadir un sistema para cambiar el gas de purga en las aplicaciones en las que este gas debe cambiarse durante el experimento [41]. La figura 2.4 muestra una representación del equipo Perkin Elmer TGA 7, utilizado en este trabajo [42].

Entre las aplicaciones de la técnica termogravimétrica se encuentran la realización de estudios de descomposición térmica y pirólisis de materiales orgánicos, inorgánicos y biológicos; la identificación de polímeros nuevos y desconocidos e intermediarios; el control de degradación térmica oxidativa de sustancias poliméricas; los estudios de deshidratación y sustancias higroscópicas; las determinaciones cuantitativas de humedad, sustancias volátiles y contenido de ceniza, fenómenos de adsorción y desorción, etc [40,41,43].

Teniendo en cuenta la alta sensibilidad de estos equipos, durante el experimento de TGA existen fuentes de error que pueden alterar los resultados. Entre estos factores negativos se tiene el efecto de la atmósfera sobre la masa, la condensación de los productos volátiles en partes frías del sistema de suspensión de la muestra, porciones del sistema del TG contaminadas por productos de reacción, reacción entre la muestra y su contenedor, presencia de fuerzas electrostáticas que hagan pegarse el contenedor a las paredes, etc [40].



NÚMERO	COMPONENTE
1	Alambre de cuarzo para levantar
2	Alambre sostenedor de platino
3	Alambre de platino del sostén
4	Cacerola de platino para la muestra
5	Anillo usado bajo cubierta de la balanza
6	Anillo para la junta de la rótula
7	Extensión de tubo anti-convección del horno
8	Termopar de la muestra
9	Tubo del horno
10	Tubo de teflón flexible

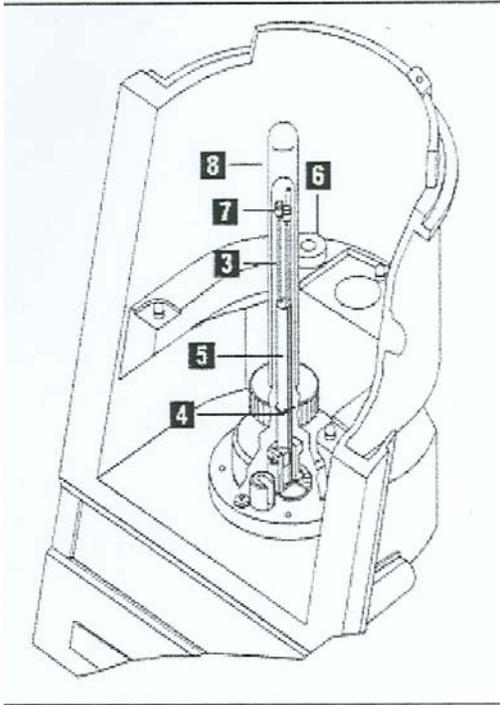
Figura 2.4 Representación de analizador termogravimétrico Perkin Elmer TGA 7 con la identificación de algunos de sus componentes.

El análisis térmico diferencial (DTA) es otro de los métodos térmicos ampliamente utilizados. Ésta es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado.

Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra aumenta linealmente con el tiempo.

Cuando una muestra es calentada o enfriada de una manera controlada, su temperatura variará de su velocidad normal en el momento que ocurra una reacción o transformación. Si el proceso es endotérmico, la muestra disminuye su velocidad de calentamiento mientras transcurre el proceso particular. Por el contrario, si el proceso es exotérmico, entonces la temperatura de la muestra aumenta a una velocidad mayor durante dicho período.

Un aparato de DTA típico utiliza un par de sensores de temperaturas, generalmente termopares, uno en contacto con la muestra o su contenedor y el otro en unión con el material de referencia o su contenedor. La salida del diferencial de los termopares es amplificada y enviada a un sistema de adquisición de datos. La diferencia de temperatura (ΔT) es usualmente graficada como función de la temperatura existente en la muestra, la temperatura de la referencia o el tiempo. Generalmente, las cámaras de la muestra y de la referencia están diseñadas para permitir la circulación de un gas inerte o un gas reactivo [40]. Un esquema del equipo Perkin Elmer DTA 7, usado en este trabajo, es mostrado en la figura 2.5 [42].



NÚMERO	COMPONENTE
3	Termopares de la muestra y/o referencia
4	Clip de retención de los termopares
5	Poste sostenedor de los termopares
6	Junta de aire de enfriamiento
7	Sostenedor de la taza de la muestra y/o referencia
8	Tubo cilíndrico de alúmina con extremo cerrado para el horno

Figura 2.5 Representación de analizador diferencial de barrido Perkin Elmer DTA 7 con la identificación de algunos de sus componentes.

El DTA es una herramienta poderosa y ampliamente utilizada para el estudio y la caracterización de polímeros. Entre sus aplicaciones más importantes están las de proporcionar de una manera sencilla y exacta los puntos de fusión, ebullición y descomposición de polímeros, obtención de diagramas de fases y el estudio de las transiciones, determinación de grados de cristalinidad, pureza, capacidad calorífica, velocidades de reacción, etc [40, 41].

2.4 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

2.4.1 Generalidades

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es uno de los instrumentos más versátiles disponibles para el examen y análisis de las características microestructurales de objetos sólidos. En un microscopio electrónico de barrido, se logra la imagen de una muestra sólida, realizando un barrido mediante un rastreo programado de su superficie con un haz de electrones muy fino, localizado y de alta energía. El proceso se repite hasta que el área deseada ha sido barrida. Durante el proceso, se recibe una señal por encima de la superficie y se almacena en un sistema computarizado donde es convertida en imagen.

La figura 2.6 muestra un esquema del instrumento. Los componentes básicos de un SEM son: la fuente de electrones, un sistema de lentes, un colector o detector de electrones y un tubo de rayos catódicos.

La fuente produce un haz de electrones acelerados con una energía en el intervalo de 1 a 40 keV. El sistema de lentes condensadoras, que pueden constar de una o más lentes, es el responsable de que el haz de electrones llegue a las lentes objetivos y éstas determinan el tamaño del haz de electrones que incide sobre la superficie de la muestra. El barrido se controla mediante la

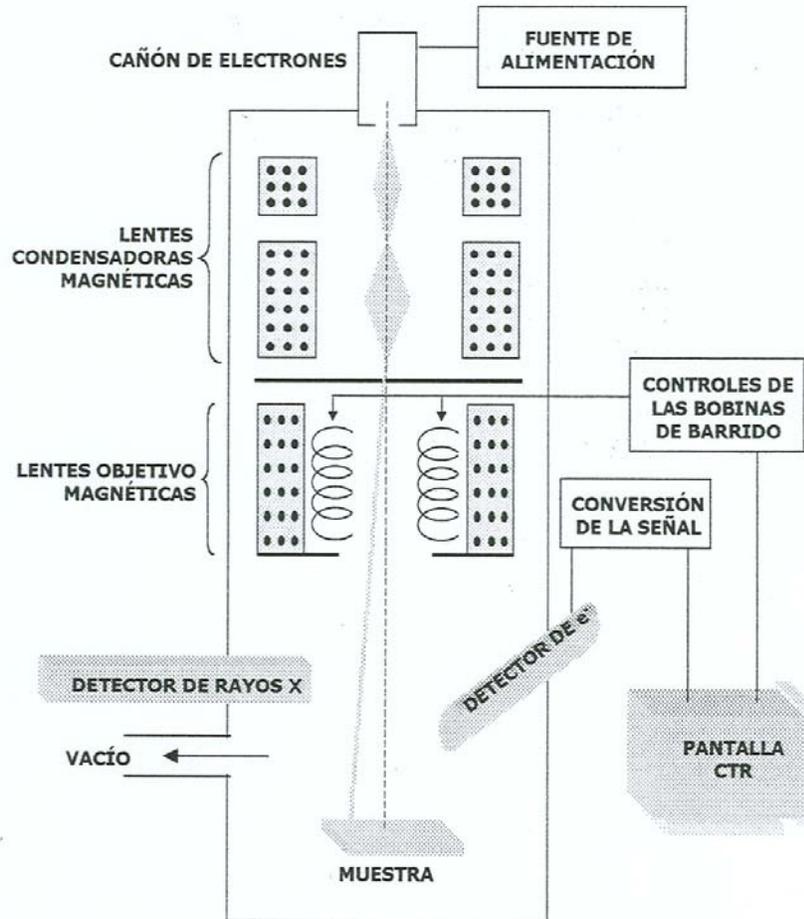


Figura 2.6 Esquema de un microscopio electrónico de barrido.

aplicación de una señal eléctrica a uno de los dos pares de bobinas localizadas entre las lentes objetivo; uno de los pares desvía el haz en la dirección del eje x y el otro lo desvía en la dirección y . Las señales que se utilizan para mover el haz de electrones en las direcciones x e y de la muestra, también se usa para realizar los barridos horizontal y verticales del tubo de rayos catódicos (CRT).

La magnificación de la imagen es determinada por la relación entre la anchura de la pantalla CRT y la anchura de una única línea de barrido a lo largo de la muestra. El detector más comúnmente utilizado es el detector de centelleo que consiste en un vidrio dopado o una placa de plástico que emite una cascada de fotones visibles cuando es alcanzado por un electrón.

La interacción del haz de electrones con la muestra causa la generación de diferentes señales, las cuales pueden ser divididas en dos clases. La primera es conocida como dispersión elástica, donde el electrón incidente colisiona elásticamente con un átomo, provocando un cambio en su dirección, pero manteniendo intacta su energía cinética. El ángulo de desviación es aleatorio y puede variar de 0 a 180 grados. Los electrones penetran hasta una profundidad de $1.5 \mu\text{m}$ y como resultado de las numerosas colisiones, muchos de ellos terminan saliendo de la superficie identificándose como electrones retrodispersados.

La segunda clase de señal se conoce como dispersión inelástica. Se produce cuando existe una transferencia de energía del haz de electrones incidente a los electrones interiores y exteriores de los átomos de la muestra, provocando la generación de los electrones secundarios, los electrones Auger, los rayos X, radiación electromagnética visible, ultravioleta e infrarroja, entre otras señales posibles. A consecuencia de la pérdida de energía, la trayectoria de los electrones solo se desvía en un orden menor a 0.1 grados. Los electrones secundarios se generan en un semiconductor o material aislante, al

ser promovidos los electrones mas débilmente enlazados de la banda de valencia a la banda de conducción, con suficiente energía cinética para moverse a través del sólido. En un metal la promoción se produce directamente de la banda de conducción. Estos electrones se propagan sujetos a dispersiones inelásticas, perdiendo energía. Si al llegar a la superficie, aun retienen suficiente energía para sobrepasar la barrera energética, escapan del sólido como electrones secundarios.

2.4.2 Microscopia electrónica de barrido en polímeros

Los polímeros están formados por elementos de bajo número atómico y presentan un bajo punto de fusión. Los plásticos convencionales adicionalmente poseen pobre emisividad de electrones, baja conductividad eléctrica y térmica y son sensibles a la radiación. Estas características dificultan su observación a través de SEM.

Uno de los defectos en el proceso de obtención de la imagen es el “cargado” de la muestra, lo cual es comúnmente observado en los materiales aislantes. El fenómeno se manifiesta cuando el haz de electrones incidente pierde su energía inicial y la carga permanece en la muestra. Si el material es conductor y existe una adecuada conexión, la carga fluye a tierra. Sin embargo, en una muestra aislante se acumula la carga y el potencial superficial aumenta, de esta forma la superficie actúa como espejo a los electrones incidentes, reflejándolos a las paredes de la cámara del microscopio. Como consecuencia de ello se observan discontinuidades en el barrido, inestabilidad posicional del haz, distorsión de la imagen, etc.

El daño térmico es un problema menos usual ya que las corrientes usadas en el examen por SEM son del orden de picoamperes, sin embargo puede

ocurrir en materiales poliméricos provocando movimientos e inestabilidad de la muestra y en situaciones extremas su destrucción.

Con el objetivo de obtener imágenes adecuadas de polímeros, se utilizan procedimientos para la preparación de muestras [44]. Uno de ellos consiste en el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada producida por bombardeo o por evaporación al vacío, de forma tal que con su espesor y uniformidad, se logre suficiente conductividad y a su vez no se enmascaren los detalles de la superficie.

Para examinar el interior de polímeros se secciona la muestra, que puede ser previamente embebida en adecuadas resinas que no la dañen, con cortadores o discos de diamante según las características del material. Los materiales blandos o elastómeros pueden ser enfriados por debajo de su T_g , con lo cual adquieren resistencia mecánica y fragilidad, permitiendo su fractura.

El ataque químico o físico de la superficie del polímero, es otra forma de revelar los detalles en la composición de la subestructura, removiendo selectivamente uno o varios de sus componentes. Puede ser llevada a cabo mediante el bombardeo por un haz de electrones de alta energía, tratamiento con plasma de oxígeno, disolución química, digestión enzimática en caso de polímeros naturales, etc.

Otra de las técnicas consiste en incorporar elementos de alto número atómico o sus compuestos en sitios específicos o en toda la muestra con el objetivo de aumentar la emisividad de electrones. Entre los compuestos más usados se encuentran el ácido clorosulfónico y las sales de plata.

2.5 APLICACIONES DE POLÍMEROS CONDUCTORES

2.5.1 Generalidades

El interés en la investigación sobre polímeros conductores ha diversificado su campo de aplicación. Se han reportado usos tales como baterías, diodos emisores de luz (LEDs), dispositivos antiestáticos y electrocrómicos, protección corrosiva, en litografía, aparatos electromecánicos y químicomecánicos, sensores, en catálisis, membranas, en microelectrónica, etc.

Dentro de las aplicaciones como baterías, la polianilina es el único polímero conductor usado cuyo dispositivo ha sido comercializado, debido a su espontánea descarga (desdopaje), eficiencia coulombica y la posibilidad de repetir los ciclos hasta 500 veces. Un ejemplo de batería típica se identifica como $\text{Li}/\text{LiClO}_4\text{-PC/PANI}$, donde el litio (Li) actúa como ánodo y la PANI como cátodo. Una solución 1M de perclorato de litio (LiClO_4) en polipropileno carbonato (CP) funciona como electrolito. Durante los procesos de carga/descarga, el equilibrio Li/Li^+ es mantenido en el ánodo y el contraión ClO_4^- realiza el proceso de dopaje/desdopaje en el cátodo, funcionando como transportador de carga [45].

Los dispositivos LEDs han sido confeccionados con diferentes polímeros, pero usualmente es utilizado el poli(p-fenilvinileno) (PPV). Un dispositivo LED simple puede ser descrito como dos láminas que funcionan como electrodos, entre las cuales se encuentra una delgada película de PPV (100 nm). El cátodo puede ser de aluminio, magnesio o calcio y para el ánodo se emplea óxido de indio dopado con óxido de estaño. El ánodo es transparente y se sitúa sobre un sustrato de vidrio. Al aplicar un campo eléctrico son inyectados electrones desde el metal hacia la banda de conducción del

polímero y al mismo tiempo son producidas también cargas positivas o huecos desde el electrodo opuesto hacia la banda de valencia del polímero. En el polímero ocurre la recombinación de las cargas dando lugar a la formación de estados excitados singletes y tripletes. Los excitones singletes pueden decaer radiativamente, emitiendo luz que es observada a través del electrodo transparente [46].

Cuando se necesita un dispositivo antiestático o de descarga electrostática, los polímeros conductores presentan ventajas sobre otros materiales entre las cuales se incluyen su alta relación conductividad/peso, bajo costo y facilidad de procesamiento con polímeros convencionales. Pueden ser usados como envolturas de elementos en circuitos electrónicos, recubrimientos de cables, sobre películas fotográficas para evitar la acumulación de polvo, etc [47].

En recubrimientos anticorrosivos, la PANI es el candidato más estudiado. Existen versiones del principio de protección que ejerce el polímero conductor, una de ellas expresa que el mismo sirve como un oxidante in situ o protector anódico, oxidando la superficie del metal en contacto. La reoxidación del polímero con el aire ambiental, lo reactiva para seguir ejerciendo la protección. Otra explicación más reciente manifiesta que el recubrimiento crea un campo eléctrico resultado del dipolo positivo interfacial de las capas cargadas. Esto crea una fuerza ($F=-eE$), que se opone a la transferencia de electrones del metal a las especies oxidantes, proporcionando una barrera electrónica contra la corrosión [48].

Los aparatos electromecánicos se han desarrollado hasta fabricar músculos artificiales. En principio se confeccionan a partir de bicapas de polímero conductor y otra sustancia flexible. Al aplicar un potencial que produzca la reacción redox del polímero, éste puede llegar a incrementar su

volumen hasta 35% en el proceso de dopado, con lo cual se provoca una deformación mecánica del material vecino. El polipirrol ha sido de los polímeros más aplicados en éste campo. El voltaje requerido para los dispositivos electromecánicos es del orden de volts y la fracción del cambio en longitud ($\Delta L/L$) obtenida es mayor del 10% [49].

Las membranas de polímeros conductores es una aplicación que se desarrolló a principios de los 90. Tales membranas presentan características relevantes como exclusión de tamaño y afinidad, basada en factores de solubilidad, interacciones electrostáticas e hidrofóbicas/hidrofílicas, etc. Distintivamente, sus propiedades pueden ser controladas in situ, química y electroquímicamente, alterando su morfología y afinidad [50].

2.5.2 Sensores

Un sensor es un dispositivo compuesto por un elemento sensible conectado o integrado a un transductor. El transductor produce una señal electrónica la cual es proporcional a la concentración de una especie química específica o un conjunto de ellas. La señal puede ser electrónicamente amplificada, almacenada y visualizada.

Un sensor debe ser un dispositivo específico, rápido, simple de operar, fácilmente fabricable, que requiera mínimo pretratamiento de la muestra y lo más sensible posible, entre otras características.

Los polímeros conductores pueden ser dopados y desdopados reversiblemente química o electroquímicamente, acompañados por significativos cambios en su conductividad eléctrica y en sus propiedades espectroscópicas, lo cual es usado como señal en su aplicación como sensores.

Los sensores de polímeros conductores pueden ser de diferentes tipos:

- Conductométricos, en los cuales se mide el cambio de conductividad (o resistividad, impedancia o admitancia).
 - Potenciométrico, donde se monitorea el cambio de potencial en el electrodo del polímero conductor.
 - Amperométrico, cuando se mide la corriente en el electrodo del polímero conductor, a un valor constante de potencial.
 - Voltamétrico, que es una variante del amperométrico y se monitorea el cambio en la corriente mientras varía el potencial aplicado al electrodo del polímero conductor.
 - Gravimétrico, se controla el cambio en peso del polímero conductor.
 - Óptico, involucra el efecto de dopaje o acción del analito sobre las propiedades ópticas del polímero conductor, que incluyen la absorción, reflectancia y fluorescencia.
 - Basados en el pH, que es un método derivativo, se mide el efecto del cambio del pH en el medio en contacto con el polímero conductor sobre parámetros como el potencial, la corriente o la conductividad.
 - Basados en la incorporación al receptor, es otra técnica derivativa en la cual un específico analito receptor es de alguna forma incorporado al polímero conductor. Se monitorea las propiedades del polímero conductor en contacto con el analito, ya sea su conductividad, el potencial o corriente, etc.
- Existen otros tipos de sensores menos comunes basados en polímeros conductores tales como los que relacionan propiedades piezoeléctricas, de índice de refracción, magnéticas, entre otras.