



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE POLITIOFENO POR PLASMA

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUÍMICO
P R E S E N T A
SALVADOR LÓPEZ MORALES

Directores: Ing. Ma. Guadalupe Olayo González (ININ)
Dr. Guillermo J. Cruz Cruz (ININ)

México D. F.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN
Septiembre de 2002



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES ZARAGOZA**

**JEFATURA DE LA CARRERA
DE INGENIERIA QUIMICA**

OFICIO: FESZ/JCIQ/057/02

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: LOPEZ MORALES SALVADOR

P r e s e n t e

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

Presidente:	M. en C. A. Lourdes Castillo Granada
Vocal:	I. M. Ma. Guadalupe Olayo González
Secretario:	Dr. Roberto Mendoza Serna
Suplente:	M. en C. Esteban Minor Pérez
Suplente:	M. en C. Néstor Noé López Castillo

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

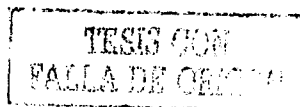
A t e n t a m e n t e

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

México, D. F., 9 de Julio de 2002

EL JEFE DE LA CARRERA

I. Q. ARTURO E. MENDEZ GUTIERREZ



Dedicatoria

A mis padres y hermanos.

A mi madre Margarita Morales que sin escatimar esfuerzo alguno ha sacrificado gran parte de su vida para formarme y educarme. A quien la ilusión de su existencia ha sido verme convertido en una persona de provecho. A quien nunca podré pagar todos sus desvelos, ni aun con las riquezas más grandes de este mundo.

A mi padre Salvador López porque ha sido para mi un hombre grande y maravilloso y que siempre he admirado, gracias por guiar mi vida con energía esto es lo que ha hecho que sea lo que soy.

A mis hermanos Roberto, Mario y Juan como testimonio de gratitud. Correspondiendo al esfuerzo y apoyo recibido.

Con amor, respeto y admiración.

Septiembre de 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

A Ma. Alejandra Bello I.:

Por su gran apoyo, comprensión y cariño que me brindó durante todos estos años de estudio. Gracias Maria, por estar a mi lado siempre y poder compartir juntos mis sueños y metas.

***Al Dr. Guillermo J. Cruz y
Ma. Guadalupe Olayo:***

Al creer y confiar en mi, por darme la oportunidad de realizar y concluir este trabajo de tesis. Por su amistad y motivación brindada durante el tiempo que estuve con ellos.

A mis amigos:

Que formaron parte de esta mi segunda familia, al convivir juntos durante todos estos años de estudios y por su amistad sincera e incondicional.

A mi familia:

Por el apoyo recibido en todas mis etapas como estudiante y como persona. Al estar pendiente de mi formación como profesional.

Al Dr. Juan Corona M.:

Por su apoyo, amistad y valiosos consejos que me brindó durante estos dos años.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Agradecimientos

El presente trabajo fue elaborado gracias al apoyo y recursos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), el cual facilitó parte de su estructura para el desarrollo de este trabajo.

Del ININ agradezco muy especialmente a mis directores de tesis la Ing. Mec. Ma. Guadalupe Olayo y al Dr. Guillermo J. Cruz, por el tiempo y las sesiones de laboratorio dedicadas al trabajo de tesis. A la Quím. Leticia Carapia del Laboratorio de Microscopía Electrónica por su colaboración en los análisis de SEM. A mi amigo él Ing. Quím. Jaime Sánchez por su apoyo en la caracterización de las películas en el difractómetro de rayos-X. A mis compañeros y amigos, Angelina Martínez, Elena Colín, Ángeles Enríquez, Delia Chávez y muy especialmente a J. Cuauhtemoc Palacios, por su apoyo, motivación y ayuda en el laboratorio de procesamiento por plasma.

De la UAM-Iztapalapa agradezco al Dr. Roberto Olayo y de manera especial a mi amigo Dr. Juan Morales Corona, ya que sin su ayuda y apoyo técnico no hubiera podido culminar de manera satisfactoria este trabajo de tesis.

De la Facultad de Estudios Superiores Zaragoza agradezco a todos y cada uno de los profesores que de alguna manera colaboraron en mi formación profesional y en la realización de este trabajo. Al Dr. Roberto Mendoza por su apoyo y sabios consejos. A la Ing. Quím. Gloria Peralta que con sus consejos y motivaciones me da la fortaleza necesaria para continuar hacia los estudios de Maestría. A toda la coordinación de la carrera de Ingeniería Química por su apoyo. A todos y cada uno de mis amigos que fueron y seguirán siendo parte de esta gran familia que son los compañeros y profesores de la escuela, a la banda del grupo 1101, pero muy especial a Refugio Juárez, Josefina Arellano, Jorge Echandi y a mi gran amigo y casi hermano Edgar López por su compañerismo, consejos, ayuda y comprensión.

De la Preparatoria 5 quisiera agradecer a mis amigas Cristina, Karina, Dora, Miriam y Hortensia por su amistad y palabras de motivación que me brindan. A mis compadres y grandes amigos Cupertino García y Juan Luna por su gran cariño y amistad que me han brindado durante todos estos años que llevamos juntos como los tres alegres compadres.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Contenido

Dedicatorias

Agradecimientos

Resumen

1 - Polímeros y plasmas	1-1
1.1 - Clasificación de los polímeros	1-1
1.2 - Polimerización	1-2
1.2.1 - Polimerización por etapas	1-3
1.2.2 - Polimerización en cadena	1-3
1.2.3 - Polimerización por radicales libres	1-4
1.2.4 - Polimerización en vacío	1-4
1.3 - Plasma	1-5
1.3.1 - Tipos de plasma	1-6
1.3.2 - Choques elásticos e inelásticos en el plasma	1-7
1.3.3 - Formación de películas delgadas	1-8
1.4 - Enlaces químicos	1-8
1.4.1 - Enlace metálico	1-9
1.4.2 - Enlace covalente	1-9
1.4.3 - Enlace iónico	1-9
1.4.4 - Enlace Van der Waals	1-10
1.5 - Politiofeno	1-11
1.5.1 - Tipos de síntesis del politiofeno	1-12
1.6 - Polimerización por plasma	1-15
1.6.1 - Selección de monómeros	1-17

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.6.2 - Generación de la descarga de resplandor	1-18
1.6.3 - Geometría del reactor	1-19
1.6.4 - Parámetros físicos en los procesos por plasma	1-19
1.6.4.1 - Oscilación de campo eléctrico	1-19
1.6.4.2 - Energía	1-20
1.6.4.3 - Distancia entre electrodos	1-20
1.6.5 - Características de la polimerización por plasma y procesamiento de una polimerización convencional	1-20
1.6.6 - Polimerización por plasma del politiofeno	1-21
1.7 - Referencias	1-23
2 - Conductividad eléctrica y energía de activación electrónica del politiofeno por plasma	2-1
2.1 - Introducción	2-1
2.2 - Teoría de bandas	2-3
2.3 - Niveles de energía	2-4
2.4 - Tipos de materiales	2-6
2.4.1 - Conductores	2-7
2.4.2 - Semiconductores	2-7
2.4.3 - Aislantes	2-9
2.5 - Conductividad eléctrica	2-10
2.5.1 - Conductividad eléctrica de los polímeros	2-12
2.5.2 - Conductividad del politiofeno	2-12
2.6 - Mecanismo de Arrhenius	2-13
2.6.1 - Energía de activación	2-14
2.7 - Referencias	2-15
3 - Síntesis de politiofeno por plasma	3-1
3.1 - Introducción	3-1
3.2 - Condiciones experimentales	3-3
3.3 - Proceso	3-4
3.4 - Resultados y caracterización	3-5

TESIS CON
 FALLA DE DETALLE

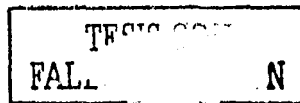
3.4.1 - Espesor de película	3-6
3.4.2 - Análisis de espectroscopía infrarroja	3-9
3.4.2.1 - Análisis de espectros infrarrojo por tiempo de reacción	3-10
3.4.2.2 - Análisis de espectros infrarrojo en las diferentes zonas del reactor	3-18
3.4.3 - Análisis elemental	3-24
3.4.4 - Análisis elemental de película de politiofeno calentada	3-26
3.4.5 - Morfología	3-29
3.5 - Referencias	3-34
4 - Análisis de la conductividad eléctrica y energía de activación electrónica del politiofeno	4-1
4.1 - Desarrollo experimental	4-1
4.2 - Análisis y discusión de resultados	4-3
4.2.1 - Conductividad y energía de activación en función de la temperatura	4-3
4.3 - Referencias	4-35
5 - Conclusiones	5-1

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Resumen

La polimerización del politiofeno se puede llevar a cabo por polimerización química o electroquímica. En este trabajo, la técnica de polimerización por plasma es usada para la síntesis del politiofeno. La polimerización se basa en la activación y reacción de un precursor molecular debido a una descarga eléctrica, en la que electrones, iones, fotones y radicales libres pueden participar en la formación del material polimérico sobre toda superficie en contacto con el plasma. Al ser la polimerización por plasma una técnica factible en la síntesis de películas delgadas, surge la necesidad de tener un mayor conocimiento del proceso para mejorar las propiedades de los materiales sintetizados. Buscando comprender la formación de los polímeros dentro de los reactores de polimerización y la relación con sus propiedades, en este trabajo se presenta un estudio de la síntesis del politiofeno por plasma con descargas de resplandor a radiofrecuencia con acoplamiento resistivo. La polimerización por plasma típica se lleva a cabo en fase gaseosa a baja presión entre 10^{-1} y 10^{-2} Torr, donde la descarga de resplandor se forma por la exposición del monómero gaseoso en un campo eléctrico. La temperatura termodinámica del plasma es del orden de 60 °C. El monómero puede ser introducido en el reactor de flujo continuo (elaborado para la síntesis por plasma en el ININ) durante la descarga de resplandor. El tiempo de residencia de los reactantes puede llegar a ser muy corto dependiendo de la velocidad de flujo que adquiere el monómero. Los reactantes que no alcanzan a reaccionar pasan por un condensador que se coloca entre el reactor y la bomba de vacío. La formación del polímero se llevó a cabo en las paredes del reactor y en los electrodos usados para el suministro de energía.

Se realizaron diferentes caracterizaciones a los polímeros sintetizados, tales como: espesor de película, el cual oscila entre 6.2 y 27.8 μm dependiendo del tiempo de reacción; espectroscopía infrarroja; análisis elemental y morfológico con un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). La cámara de polimerización, el proceso de síntesis y las diferentes caracterizaciones se explican con mayor detalle en el Capítulo 3.



La conductividad de las películas y la energía de activación oscilan entre 10^{-11} y 10^{-8} S/m, y 0.1 y 2.0 eV respectivamente. Para la conductividad se usó un dispositivo de placas paralelas, con intervalos de temperatura entre 17 y 110 °C, los detalles se presentan en el Capítulo 4. Se realizaron seis síntesis a 60, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos de tiempo de reacción a potencia y presión aproximadamente constante. Se analizaron los polímeros provenientes de cinco diferentes zonas del reactor energéticamente diferentes.

Los productos obtenidos al término de la síntesis indican que es posible obtener películas poliméricas mediante esta técnica. Los resultados indican que conforme se incrementa el tiempo de reacción, la película polimérica obtenida tiende a entrecruzarse cada vez más, que es asociado a una mayor densidad de energía y que la hace más resistente a la humedad del medio. Esto se ve reflejado en la conductividad eléctrica del politiofeno, ya que ésta crece con la temperatura. Se realizaron varios ciclos de calentamiento y enfriamiento para estudiar el comportamiento del politiofeno con la temperatura. Los resultados indicaron que la tendencia de la conductividad es diferente en el calentamiento y en el enfriamiento. Esto sugiere que la humedad de los polímeros influye gradualmente en su conductividad y que con el calentamiento, la estructura cambia para que algunas cadenas del politiofeno se ordenen por segmentos.

Al estudiar la estructura, composición y morfología del politiofeno, los análisis indicaron que el polímero tiende a fragmentarse cada vez más conforme se incrementa la energía de la descarga. Mientras que en las zonas menos energéticas se tienen películas un poco más resistentes, homogéneas y con crecimiento aparentemente por capas. La velocidad de crecimiento depende sobre todo de la naturaleza del monómero y de las condiciones de procesamiento. El crecimiento de película es lineal, teniendo una velocidad de crecimiento mayor en la zona cercana al electrodo de radiofrecuencia.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Capítulo 1

Polímeros y plasmas

En este capítulo se presenta una breve reseña de las diferentes técnicas de polimerización, del tipo de polímero que se puede obtener y tipos de enlaces que se pueden formar en un polímero. También se describe lo que es un plasma, sus bases y fundamentos, así como los métodos de obtención del politiofeno y de la polimerización por plasma.

1.1 Clasificación de los polímeros

Las características más importantes de los polímeros son: baja conductividad eléctrica y térmica, algunos polímeros presentan reducida resistencia mecánica, son también resistentes a la corrosión y al ataque químico. Estos materiales no son adecuados para utilizarse a temperaturas elevadas y son generalmente usados como aislantes eléctricos. Algunos polímeros especiales, tales como los acetales y algunos polímeros conjugados, poseen conductividad eléctrica con potencial para usarse como materiales semiconductores.

Los polímeros se clasifican de varias formas: primero, según la manera en que las moléculas son sintetizadas; segundo, en función de su estructura molecular y tercero, por su familia química. Sin embargo, el método más usado para describir los polímeros es en función de su comportamiento mecánico y térmico, como lo ilustra la Tabla 1.1 [1].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



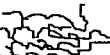
Comportamiento	Estructura general	Diagrama
Termoplásticos.	Cadenas lineales flexibles.	
Termoestables.	Red rígida tridimensional.	 Con enlaces cruzados
Elastómeros.	Cadenas lineales con enlaces cruzados.	 Con enlaces cruzados

Tabla 1.1 Comparación de las tres clases de polímeros.

Una de las características importantes en un polímero es el grado de cristalización que permite tener mejores propiedades eléctricas en el material. Los polímeros son por lo regular sistemas amorfos o parcialmente cristalinos. Varios factores influyen en la capacidad de cristalización de un polímero.

1. **Rapidez de enfriamiento.** Un enfriamiento lento permite que las cadenas se alineen y se promueva la cristalización.
2. **Recocido.** El calentar una estructura amorfa por debajo de su punto de fusión proporciona la activación térmica necesaria para la nucleación y crecimiento de cristales.
3. **Grado de polimerización.** Es muy difícil cristalizar cadenas muy largas.
4. **Deformación.** Una deformación lenta entre la temperatura de fusión y de transición vítrea del polímero puede promover la cristalización.

1.2 Polimerización

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

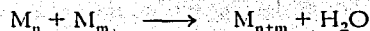
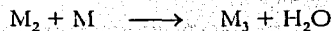
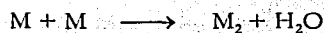
Los polímeros son cadenas largas, que son resultado de unir una gran cantidad de pequeñas moléculas llamadas monómeros mediante una reacción química denominada reacción de polimerización [2]. La mayoría de los polímeros presentan enlaces covalentes que consisten en un par de electrones compartidos entre átomos adyacentes. Existen dos formas distintas de llevar a cabo las reacciones de polimerización. La primera consiste en un crecimiento de cadenas conocida como polimerización por adición que involucra una rápida reacción en cadena de monómeros activados

químicamente. La segunda es un crecimiento por etapas, también conocida como polimerización por condensación. Esta incluye reacciones químicas individuales que se llevan a cabo en pares de monómeros reactivos siendo un proceso mucho más lento.

A la formación de materiales poliméricos por plasma se le llama usualmente polimerización por plasma. El término polimerización es aplicado a muchos métodos convencionales de formación de polímeros y por lo tanto es necesario revisar aspectos fundamentales de polimerización, antes de que se discuta el mecanismo de formación de materiales poliméricos por plasma.

1.2.1 Polimerización por etapas

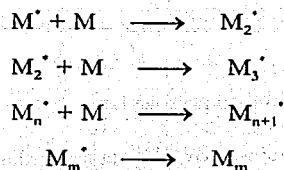
En el crecimiento por etapas, el polímero está formado por la repetición de pasos de la misma reacción. Consecuentemente, al fomentar el crecimiento de la molécula no se ven afectadas las especies reactivas de los grupos funcionales y generalmente la polimerización puede ser tratada como una reacción química múltiple. Si el monómero es representado por M y el crecimiento de la molécula por M_i ($i = 1, 2, 3$, etcétera), el mecanismo de crecimiento por etapas puede ser representado por:



El mecanismo de reacción en cada paso es idéntico a la primer reacción, por lo que cada paso es asociado con una energía de activación.

1.2.2 Polimerización en cadena

El crecimiento en cadena de la molécula es llevado a cabo por una serie de pasos consecutivos, que son completados en un tiempo muy corto obteniendo como producto final un polímero. Así, la formación del polímero puede ser considerada como un proceso de un solo paso, tan grande como una reacción química que inicia con los reactantes y termina con el producto de interés. El mecanismo de crecimiento en cadena puede ser expresado como una ecuación, donde M' expresa las especies reactivas y M al monómero.



Algunos aspectos de la polimerización por etapas y en cadena son comparados en la Tabla 1.2 [3].

Características	Polimerización por etapas	Polimerización en cadena
Reacciones elementales	La misma reacción es repetida molécula-molécula	No hay una reacción molécula-molécula
Velocidad de crecimiento	Lenta	Muy rápida
Desaparición del monómero	Al comienzo de la polimerización	Durante toda la polimerización
Peso molecular del polímero	Depende del tiempo de reacción	No depende del tiempo de reacción
Componentes de la mezcla de reacción	Cambia con el tiempo	Siempre monómero-polímero

Tabla 1.2 Características del mecanismo de crecimiento de la polimerización.

1.2.3 Polimerización por radicales libres

El estudio de los mecanismos de polimerización por plasma esta sujeto a los radicales libres que involucran a las especies reactivas en la formación del polímero y dependen de las condiciones del plasma. Este tipo de polimerización es considerada una variante de la polimerización en cadena.

1.2.4 Polimerización en vacío

La polimerización por plasma usualmente se lleva a cabo en vacío (10^{-2} a 10^{-1} Torr) por lo que es importante revisar lo que ocurre en este tipo de polimerización. El factor que más influye es que el número de moléculas es reducido, por lo que esta polimerización involucra la dispersión del monómero [3].

1.3 Plasma

En la antigüedad se conocía al "plasma" como el componente líquido e incoloro de la sangre, la leche o de los tejidos vivos, asignado por los biólogos y médicos a este estado de la materia. A principios del siglo pasado tuvo sentido para los físicos la palabra plasma que fue asignada a cierto estado singular del gas ionizado. Ahora en física, la palabra plasma es asignada a la mezcla de partículas cargadas eléctricamente, con la condición de que existan tantas partículas con carga negativa como positiva de tal manera que el sistema sea eléctricamente neutro. Esto sugiere que la concentración de los electrones no difiera de la concentración de las partículas de carga positiva [4]. Sin embargo, en ciertos momentos se puede generar algún desequilibrio de cargas localmente lo que daría pie a que surjan campos eléctricos secundarios.

El término plasma fue primeramente usado por Irvin Lagmuir en 1926 para describir las regiones interiores de una descarga eléctrica. La primera forma de plasma observada fue la columna positiva de una descarga de resplandor [5]. Este estado de la materia puede ser creado por calentamiento o por la aplicación de campos eléctricos.

La técnica de interés para la polimerización por plasma son las descargas eléctricas de resplandor, en la cual electrones libres ganan energía a partir de un campo eléctrico impuesto; y subsecuentemente pierden energía a través de las colisiones con las moléculas del gas. El plasma formado por descargas de resplandor, tiene la característica de no estar en equilibrio térmico, mientras que el plasma en equilibrio mantiene la temperatura de los electrones igual a la temperatura del gas [6].

El plasma depende de la densidad de las partículas cargadas y neutras, y de la energía de ellas. También es influenciado por la presencia externa de campos eléctricos y/o magnéticos. El plasma puede ser formado a través de generadores de corriente directa (cd), corriente alterna (ca) o de radiofrecuencia (rf). En la mayoría de los casos se produce un plasma de baja densidad [5]. El gas ionizado puede contener especies neutras, electrones, iones positivos o negativos, átomos y moléculas excitadas, los cuales se mueven a través del gas, solo limitados por el campo eléctrico suministrado al sistema. Sin embargo, en promedio, el plasma es eléctricamente neutro y por sus características ha sido considerado como el cuarto estado de la materia [7].

1.3.1 Tipos de plasma

En ciertas condiciones los gases conducen la corriente eléctrica, como por ejemplo al tener una temperatura suficientemente alta o un campo eléctrico fuerte en el sistema. En estas condiciones el gas se ioniza convirtiéndose en conductor de la electricidad. Los átomos y moléculas pierden algunos electrones, transformándose en partículas con carga positiva. En ciertas condiciones extremas se puede alcanzar la ionización completa de todos los átomos que constituyen el gas [4].

Químicamente hablando se tienen dos tipos de plasma. El primero es un plasma débilmente ionizado, el cual contiene fundamentalmente electrones e iones positivos. En el segundo, además de contar con electrones e iones positivos, se tienen átomos y moléculas neutras excitadas con diferente energía cinética. Se establecen tres regiones según la energía cinética de las partículas que puede ser interpretada también como la temperatura del plasma. Baja temperatura, $T < 10^5$ K, en la que se llevan a cabo la mayoría de las reacciones moleculares. Temperatura media, $10^5 < T < 10^7$ K, en la que probablemente no se den enlaces químicos debido a la alta energía y tampoco se tengan las condiciones necesarias para reacciones nucleares. Alta temperatura, $T > 10^7$ K, donde se pueden producir reacciones nucleares [8]. En este trabajo las reacciones químicas se estudiarán en la zona de baja temperatura.

Un ejemplo que ilustra la temperatura del plasma en los compuestos y/o sustancias, es el del agua, que a temperaturas negativas (según la escala Celsius) está en estado sólido (hielo). En un margen de 0 a 100 °C el agua es líquida. Si la temperatura sobrepasa los 100 °C obtendremos vapor de agua (gas). A temperaturas mucho mayores, los átomos y moléculas del gas neutro pierden parte de sus electrones y se convierten en iones positivos. Cuando la temperatura alcanza aproximadamente los 10,000 °C el gas se ioniza casi completamente. En general, a temperaturas mayores de 10,000 °C, casi todas las moléculas y átomos, tienden a ionizarse y se encuentran en estado de plasma.

Los plasmas pueden ser creados por una gran variedad de medios. En el laboratorio los plasmas pueden ser generados por combustión, flama, descargas eléctricas, choques de partículas, etcétera. El método más común para mantener el estado de plasma por un periodo largo de tiempo es por descargas eléctricas. El plasma creado por descargas eléctricas de resplandor es llamado "*Plasma a baja temperatura*"; porque las temperaturas de los iones positivos y de las moléculas neutras son similares [3]. Las descargas de resplandor son características porque aparecen varias zonas luminosas. El tamaño relativo de estas zonas varía dependiendo de la densidad de las partículas y del potencial eléctrico aplicado. Las descargas de resplandor son las que más frecuentemente se usan en la

polimerización por plasma. Por lo que el término polimerización por plasma puede ser usado como un sinónimo de la polimerización por descargas de resplandor.

Al ser ionizado un gas homogéneo se produce un plasma compuesto de átomos, moléculas, electrones libres, iones positivos y cuantos de luz (fotones). El conjunto de partículas de cada una de las especies tiene su propia distribución de energía. La temperatura del plasma es una mezcla de todas las energías. Esto nos lleva a tener una serie de temperaturas tal como T_e de los electrones que es mayor que la T_i de los iones y a su vez es más alta que la T_0 del gas neutro [3].

Las descargas de resplandor pueden ser producidas entre electrodos a corriente directa (cd) o corriente alterna (ca) con oscilación del campo eléctrico a diferentes frecuencias. La síntesis de materiales a corriente directa es generalmente lenta y tiende a contaminarse rápidamente, ocasionando que su uso se vea limitado. En una descarga de resplandor a corriente alterna, el campo eléctrico generado es reversible periódicamente, por lo que, los espacios de carga son disipados en cada medio ciclo, lo cual promueve mejores reacciones químicas en todo el espacio [6]. El sistema oscilatorio permite formar polímeros con una mayor velocidad de reacción. Morita dijo [6]: "una frecuencia baja contrae efectos significativos y se establece que la velocidad de polimerización aumenta, si se incrementa la frecuencia por arriba de 5 KHz." Arriba de esta frecuencia son formados radicales libres por el impacto de iones energéticos, que son consecuencia de la caída de potencial del cátodo. Los radicales libres son concentrados del lado de la fuente de radiofrecuencia (espacio oscuro del cátodo), debido a la alta fuerza del campo y la concentración de radicales libres se incrementa conforme se aumenta la frecuencia [6, 9].

1.3.2 Choques elásticos e inelásticos en el plasma

En el plasma se tienen ciertas interacciones entre las partículas que lo forman. Estos son el resultado de choques de las partículas entre sí ocasionadas por alguna fuente de energía externa. Las partículas del plasma, además de chocar entre ellas, colisionan con la superficie de las paredes del sistema originando que se desprendan átomos o moléculas creando impurezas.

Los choques entre las partículas se dividen en dos tipos: elásticos e inelásticos. Cuando las propiedades de las partículas que colisionan no son afectadas después del choque, se le denomina choque elástico. Sin embargo, las interacciones entre partículas que producen un cambio en las

propiedades de estas mismas reciben el nombre de choques inelásticos. Con este tipo de choques se propicia la ionización, excitación y disociación, en el plasma.

1.3.3 Formación de películas delgadas

Cuando una partícula energética golpea una superficie sólida, átomos y/o moléculas pueden ser expulsados de la superficie como consecuencia del intercambio de energía con el sólido. El impacto de partículas es un proceso que es de considerable importancia en el tratamiento de materiales por plasma y técnicas de síntesis por plasma. Las propiedades de los materiales son grandemente afectadas por el bombardeo de partículas energéticas durante su formación.

Los procesos en la tecnología del plasma tienen un gran número de posibilidades, una superficie puede ser químicamente modificada o un compuesto químico específico sintetizado. Un gran número de tecnologías han surgido a partir de la tecnología del plasma, tal como la técnica de síntesis por evaporación reactiva entre otras. Todas las técnicas derivadas permiten explorar y mejorar materiales y producir nuevos componentes, fases o estructuras.

1.4 Enlaces químicos

Las propiedades y características de todos los materiales existentes, provienen de la variación infinita en qué los átomos pueden ser ordenados y enlazados. Dos átomos forman un enlace químico cuando sus electrones se reordenan por sí solos, de tal forma, que cada átomo siente una fuerza atractiva. La atracción entre cargas eléctricas positivas y negativas es lo que mantiene todo unido. Existen diferentes tipos de enlaces, en donde cada uno genera propiedades absolutamente distintas. El tipo de enlace que se lleva a cabo (si hay alguno), cuando dos átomos se acercan el uno al otro, es producto del mínimo estado de energía posible alcanzado por el sistema biatómico.

Hay cuatro clases de enlaces químicos que hacen que prácticamente la totalidad de los materiales se mantengan unidos. Cada uno implica una reorganización diferente entre los electrones de los átomos. En tres de los cuatro mecanismos, el enlace se consigue cuando los átomos llenan sus niveles exteriores s y p .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4.1 Enlace metálico

En general los átomos de los metales tienen capas completas, además de uno o varios electrones extras y una electronegatividad baja. Cuando los átomos metálicos se mezclan, dejan detrás de él iones de carga positiva, mientras ellos nadan en un mar de carga negativa para asociarse con varios centros atómicos. Los centros atómicos cargados positivamente se mantienen unidos mediante la atracción mutua con los electrones produciendo así un fuerte enlace metálico.

Dado a que sus electrones no están fijos a ninguna posición en particular, los metales son buenos conductores eléctricos. Bajo la influencia de un voltaje aplicado, los electrones se mueven haciendo que fluya una corriente si el circuito esta completo.

1.4.2 Enlace covalente

Un enlace covalente se lleva a cabo cuando se comparten electrones entre dos o más átomos propiciando que este tipo de enlace sea muy fuerte. Por lo general, los materiales con este tipo de enlace tienen pobre ductilidad y mala conductividad eléctrica y térmica. Para que se mueva un electrón y pueda transportar corriente eléctrica, es necesario romper el enlace, lo que requiere de altas temperaturas o voltajes. La mayoría de los polímeros están total o parcialmente enlazados de forma covalente, lo que explica la propiedad de aislante eléctrico que caracteriza a los polímeros.

1.4.3 Enlace iónico

Se lleva a cabo un enlace iónico cuando un átomo se une a otro donándole un electrón. Cuando en un material se encuentran más de un tipo de átomos, uno de ellos puede donar sus electrones de valencia a un átomo distinto, llenando la capa de energía externa del segundo átomo. Ambos átomos ahora tendrán su nivel de energía externo lleno (o vacío), y a la vez han adquirido una carga eléctrica y se comportan como iones. El número de electrones que se pueden colocar en cualquier órbita, o capa, es limitado debido a las leyes de la mecánica cuántica. Por lo que desde el punto de vista del átomo, el estado de menor energía es cuando todo el espacio disponible en una orbita está ocupado por electrones, no quedando hueco alguno. La química lo denomina como una condición de saturación cuando la capa está completa.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El átomo que cede los electrones queda con carga neta positiva y es un catión; en tanto que, el que acepta los electrones adquiere carga neta negativa y es un anión. Los iones de carga opuesta se atraen entonces el uno al otro y producen un enlace iónico. La conductividad eléctrica es función de las condiciones impuestas al sistema ya que las cargas eléctricas se transfieren mediante el movimiento de iones completos, los que, por su tamaño, no se desplazan tan fácilmente como los electrones.

1.4.4 Enlace Van der Waals

En muchos compuestos, hay grupos de átomos que se enlazan sin dar jamás un electrón (una situación muy diferente a la de los enlaces iónico, metálico o covalente). En este tipo de enlaces se unen moléculas o grupos de átomos mediante una atracción electrostática débil. Este tipo de fuerza cohesiva surge cuando dos átomos se acercan el uno al otro y sus nubes electrónicas resultan distorsionadas por la fuerza repulsiva entre los electrones. Las fuerzas eléctricas entre dos átomos distorsionados son: 1) repulsión entre los dos núcleos; 2) atracción entre los electrones de un átomo y el núcleo del otro; y 3) repulsión entre los electrones.

Muchos plásticos, cerámicos, agua y otras moléculas están polarizadas de manera permanente; esto es, algunas porciones de la molécula están cargadas positivamente, en tanto que otras lo están negativamente. La atracción electrostática entre regiones de carga positiva de la molécula y regiones de carga negativa de una segunda molécula unen de manera débil ambas moléculas. Un ejemplo de esto es el llamado *enlace de hidrógeno*, ocurre cuando una de las regiones polarizadas está formada de átomos de hidrógeno. El enlace Van der Waals es un enlace secundario, aunque los átomos dentro de la molécula o grupo de átomos siguen unidos mediante fuertes enlaces covalentes o iónicos.

Los enlaces químicos de muchos materiales no encajan con exactitud en las definiciones de enlace iónico, covalente o metálico como lo muestra la Figura 1.1 [10]. Los electrones están en constante movimiento y no siempre es posible precisar dónde pasa su tiempo una partícula en concreto. Si los electrones periféricos permanecen cerca de un ion, entonces, el enlace es iónico; si son compartidos a partes iguales entre un par de átomos, el enlace es covalente; y si tienen la libertad de moverse por el cristal, el enlace es metálico. Pero en muchas sustancias los electrones dividen su tiempo produciendo enlaces de carácter mixto. La Tabla 1.3 [10] muestra los cuatro tipos fundamentales de enlaces en materiales para ingeniería.

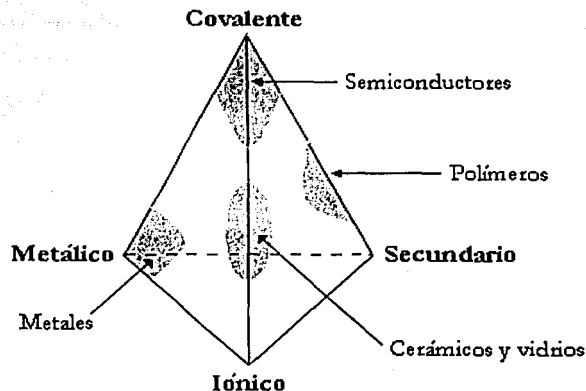


Figura 1.1 Tetraedro que representa la contribución relativa de diferentes tipos de enlaces para las cuatro categorías fundamentales de materiales de ingeniería.

Tipo de material	Enlace característico	Ejemplo
Metal	Metálico	Hierro (Fe) y aleaciones ferrosas
Cerámicos y Vidrio	Iónico/Covalente	Silica (SiO ₂): Cristalinos y no Cristalinos
Polímeros	Covalente y Secundario	Polietileno ($-\text{C}_2\text{H}_4-$) _n
Semiconductores	Covalente o Covalente/Iónico	Silicon (Si) o (CdS)

Tabla 1.3 Enlace característico de cuatro tipos fundamentales de materiales para ingeniería

1.5 Politiofeno

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El politiofeno es un polímero conjugado que presenta diversas aplicaciones en la industria eléctrica como material conductor o semiconductor de la electricidad. Tiene la ventaja de ser térmicamente estable al medio ambiente con propiedades ópticas, sin embargo, su mayor desventaja es la insolubilidad en solventes orgánicos. El espesor de películas de politiofeno puede ser controlado en la síntesis por plasma mediante la energía que es suministrada al sistema y el tiempo de reacción. La síntesis típica del politiofeno se efectúa por medios electroquímicos, obteniendo mejores resultados

al tener una mayor oxidación y control de las sustituciones que se pueden llevar a cabo en el anillo de tiofeno. El politiofeno presenta enlaces iónicos y covalentes, pero algunos segmentos de las cadenas pueden presentar enlaces Van der Waals, permitiendo que las cadenas se deslicen una frente a la otra. Una sustitución en la posición 3 del anillo puede aumentar la solubilidad y modificar las propiedades eléctricas del politiofeno [11-19].

Al igual que trabajos experimentales, se han realizado trabajos teóricos de investigación buscando explicar el comportamiento eléctrico, la geometría y estructura del politiofeno. En dichos trabajos se realizan polimerizaciones tanto químicas como electroquímicas, controlando las sustituciones posibles, dopando al monómero y variando la temperatura [17-24]. Estos trabajos dan la posibilidad de elaborar compuestos del tiofeno y derivados del mismo, obteniendo politiofeno como material semiconductor con energías de activación del orden de 1.9 a 2.1 eV, parecidas a la de los semiconductores típicos [20].

1.5.1 Tipos de síntesis del politiofeno

Una de las primeras preparaciones químicas del politiofeno que se tiene reportada fue en 1986 por dos grupos, el primero Yamamoto y posteriormente Lin y Dudek [19, 25]. Ambas síntesis de politiofeno fueron efectuadas con un metal catalizador y por polimerización por condensación de 2,5-dibromotiofeno con Mg en tetrahidrofurano (THF) en presencia de dicloruro de níquel (bipiridina) como se observa en la Figura 1.2a. En la reacción de condensación se obtuvo un polímero con menor peso molecular e insoluble. Las condiciones de reacción limitan la formación del politiofeno con peso molecular superior. Resultados similares obtuvieron Lin y Dudek al polimerizar 2,5-dibromotiofeno en presencia de Mg en THF usando paladio (acac)₂ (acac = acetilacetona) o Ni(acac)₂ o Co(acac)₂ o Fe(acac)₃ como catalizador, como lo muestra la Figura 1.2b.

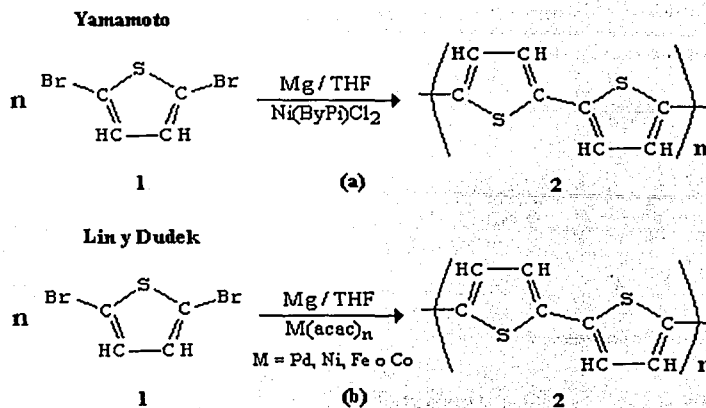


Figura 1.2 Mecanismo de reacción de la primer síntesis de PTh.

Posteriormente se siguieron realizando investigaciones sobre la síntesis del politiofeno con 2,5-dihalo tiofeno, por medio del reactivo de Grignard y Ni^{II} como catalizador, tal como $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$ (donde $\text{dppp} = 1,3\text{-difenilporfinopropanona}$) o 2,5-dihalo tiofeno. Los cuales pueden ser polimerizados por una reacción de policondensación deshalogenación con Ni^0 , como se observa en la Figura 1.3.

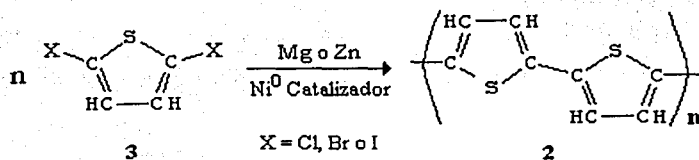


Figura 1.3 Mecanismo de policondensación deshalogenación de PTh.

Se siguieron realizando estudios sobre la polimerización del 2,5-dihalo tiofeno por el grupo de Yamamoto [19, 25]. Los cuales estuvieron variando la cantidad de Mg, solvente, tipo de metal (Mg, Zn, etcétera), concentración del monómero, tipo de halógeno, temperatura, tiempo de reacción y tipo de catalizador. El resultado fue que al incrementar el tiempo de reacción decrece el halógeno con el que se este trabajando y se obtiene un politiofeno con un mayor grado de pureza, ver Figura

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.4a. Sin embargo, Wudl y colaboradores [19, 25] obtuvieron muy buenas muestras de politiofeno preparado por la polimerización del 2,5-diiodotiofeno sumamente purificado, ver Figura 1.4b.

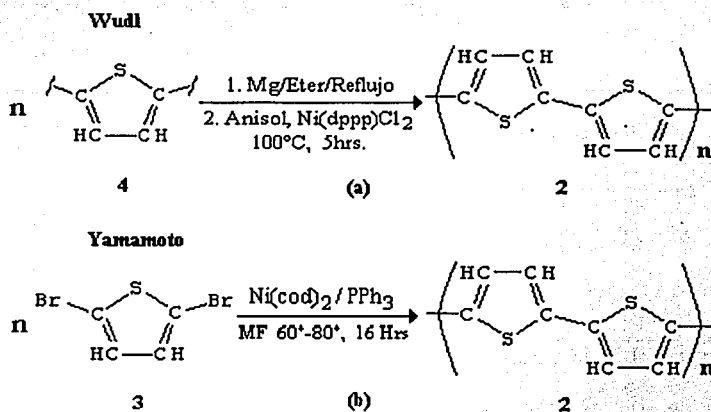


Figura 1.4 Mecanismo de reacción de PTh realizada por Wudl (a) y Yamamoto (b).

Aunque los métodos reportados son los generalmente usados para preparar politiofeno de alta calidad, se tienen otros métodos alternos. Sugimoto describe la síntesis de politiofeno a partir de tiofeno con FeCl_3 , ver Figura 1.5 [19, 25]. El tratamiento de tiofeno con butillitio tiene como resultado al 2,5-dilitiofeno que es polimerizado con CuCl_2 . En 1993 se reporta la polimerización de politiofeno con ácido clorhídrico, para producir unidades de tetrahidrotiofeno. Recientemente se ha desarrollado la polimerización del tiofeno por vapor, el cual produce politiofeno encapsulado en zeolitas por métodos de transición [19].

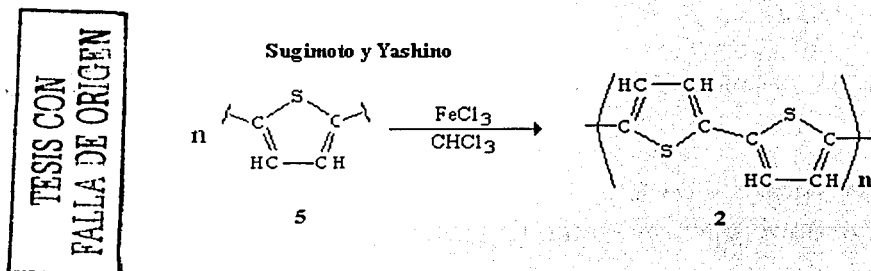


Figura 1.5 Mecanismo de reacción de PTh según Sugimoto.

R. D. McCullough [25] presenta una revisión detallada de los métodos usados para la síntesis del politiofeno. Los métodos comunes de sintetizar el politiofeno no sustituido son los métodos

electroquímicos. Inicialmente se empleó la polimerización por policondensación metal-catalizador con algunos precursores. Este método aunque mostró ser efectivo para producir politiofeno de alta calidad, da como resultado un material con dificultad para procesarse, ya que el polímero es insoluble y además no se funde. Buscando contrarrestar esta dificultad se sintetizaron derivados del politiofeno como polialkiltiofeno, preparado química y electroquímicamente, los cuales se pueden fundir o procesarse en solución para formar películas, las que después de oxidarse pueden alcanzar una conductividad alta [25].

Recientemente se ha tratado de mejorar las propiedades eléctricas del politiofeno, trabajando con grupos sustituyentes por medio de la electrocopimerización y el dopado del politiofeno, teniendo como resultado un polímero con una mejor conductividad eléctrica, de 0.1 a 1 S/m [26]. Por otro lado, se ha hecho el esfuerzo para crear politiofeno por medios químicos y electroquímicos con grupos funcionales y obtener materiales con una mayor gama de aplicaciones, tales como fijadores de enzimas, aminas, proteínas, etcétera [27].

1.6 Polimerización por plasma

En la década de los 70' surgió una forma de síntesis poco convencional pero de gran interés debido a su relativa sencillez, la síntesis por plasma. La polimerización por plasma permite, al tiempo que se sintetiza, formar materiales sobre una variedad amplia de sustratos y brinda la posibilidad de sintetizar en la misma cámara de plasma una diversidad de sustancias como copolímeros y materiales compuestos. La polimerización por plasma hoy en día es reconocida como un proceso importante de formación de nuevos materiales en la que iones, radicales, electrones y fotones pueden participar en la formación de material polimérico sobre toda superficie en contacto con el plasma. Esta técnica es usada con compuestos orgánicos e inorgánicos en la elaboración de películas delgadas sólidas. Las películas obtenidas por polimerización por plasma son significativamente diferentes a las obtenidas por medio de una polimerización convencional. Estas son superiores en calidad, adhesión y están libres de impurezas.

Las películas formadas tienen una gran variedad de aplicaciones como modificadores de superficies, en fibras y en la purificación de agua por ósmosis. Cada una de las aplicaciones tiene una o más de las siguientes características.

1. La película polimerizada por plasma puede ser formada con espesor desde unos cuantos Å hasta varios μm .
2. Las películas se pueden adherir y adaptar en una gran variedad de sustratos incluyendo polímeros convencionales, vidrio y superficies metálicas.
3. Las películas pueden llegar a ser sumamente entrecruzadas y libres de impurezas.
4. Películas multicapa son fácilmente hechas por este proceso.

La polimerización por plasma típica se realiza en fase gaseosa a presiones bajas, por ejemplo entre 10^{-2} a 10^{-1} Torr. El monómero puede ser introducido intermitentemente o en flujo continuo hacia el reactor durante la descarga de resplandor que se forma por la exposición del monómero gaseoso a baja presión (> 10 Torr) en un campo eléctrico. En el campo eléctrico la energía es transferida por electrones libres, los cuales colisionan con las moléculas del gas, con los electrodos y en otras superficies. Los choques inelásticos entre las partículas generan electrones (que son requeridos para mantener la descarga de resplandor), iones, radicales libres y moléculas excitadas. Las partículas excitadas y las cargadas juegan un papel importante en la velocidad de reacción, y en la estructura química de los polímeros por plasma. Los electrones adquieren una energía cinética elevada, en promedio de 1 a 10 eV, sin embargo la energía de algunos electrones puede llegar a ser muy superior al promedio. A la energía cinética de los electrones se le conoce también como la temperatura del plasma ($1\text{eV} \approx 11,600 \text{ K}$). Se sabe que los electrones no logran estar en equilibrio termodinámico con las moléculas gaseosas en el plasma.

La polimerización por plasma es un tipo específico de química del plasma e involucra interacciones entre radicales libres e iones. Al relacionarlo con el mecanismo por radicales libres, dos tipos de reacciones se pueden dar: "Polimerización por Inducción del Plasma" y "polimerización en estado de plasma". El método más convencional es la polimerización por inducción de radicales libres, que contiene moléculas insaturadas de enlace carbono-carbono. La polimerización por plasma depende de la presencia del plasma en sí, de electrones y de otras especies energéticas, las cuales son necesarias para iniciar nuevos enlaces [3].

Para llevar a cabo la polimerización por plasma es necesario conocer los parámetros de procesamiento, los cuales incluyen: tipo de monómero, la frecuencia a la cual se genera la descarga de resplandor, presión, energía, velocidad de flujo y geometría del reactor.

En la Figura 1.6 se puede observar el diagrama de flujo de la polimerización por plasma.

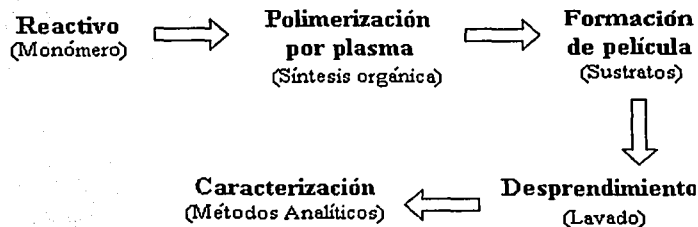


Figura 1.6 Diagrama de flujo de la polimerización por plasma de películas delgadas orgánicas.

Los reactantes fluyen a través del reactor, el tiempo de residencia puede ser muy corto, dependiendo de la velocidad de flujo del monómero. Los reactantes que no alcanzan a reaccionar pasan por un condensador que se coloca entre el reactor y la bomba de vacío. La formación del polímero se lleva a cabo en las paredes del reactor y en los electrodos usados para el suministro de energía. La degradación del monómero y el entrecruzamiento del polímero pueden ser controlados variando la presión y potencia del sistema.

1.6.1 Selección de monómeros

Yasuda estudio 28 diferentes monómeros y estableció que los monómeros que contienen grupos aromáticos, nitrógeno (-NH, -NH₂, -NH₃, CN) y olefinas, con doble enlace son más polimerizables. Mientras que, los que contienen oxígeno (-C=O, -OH, -O-), cloro, hidrocarburos alifáticos y cíclicos tienden a descomponerse [6]. También divide a los hidrocarburos en tres subclases, (1) estructuras que contienen triple enlace, (2) estructuras cíclicas y que tienen doble enlace y (3) monómeros saturados. Estas tres subclases tienen diferente velocidad de reacción.

En general, las características físicas de la descarga cambian poco con el tipo de gas, el cambio más dramático observable es el color, por ejemplo, cuando se tiene nada más aire el color de la cámara es rosa, si se introduce pirrol se torna amarillo, con anilina el cambio es a violeta, en el caso del tiofeno adquiere una tonalidad grisácea. Los colores son una característica distintiva de la ionización de los gases [5, 28].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.6.2 Generación de la descarga de resplandor

El mecanismo de acoplamiento de transferencia de energía depende sobre todo de la frecuencia de activación del campo. Para una descarga de resplandor a corriente directa, el mecanismo involucra el bombardeo de iones positivos al cátodo teniendo como resultado la generación de electrones secundarios. La aceleración de las partículas puede llegar a ser suficiente para ionizar las moléculas o átomos por choques inelásticos. Tal ionización produce electrones e iones adicionales. Como resultado de la conservación de masa y momentum, un electrón puede transferir esta energía a un átomo o molécula por colisiones.

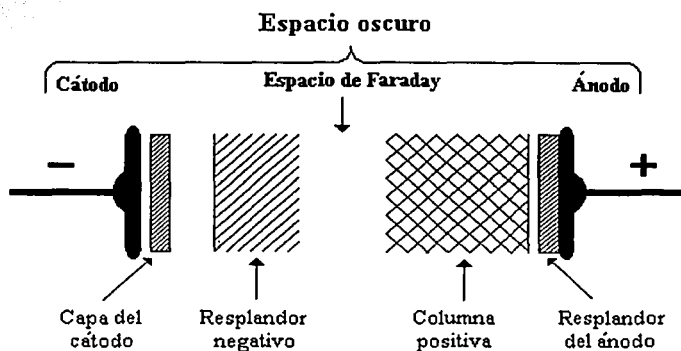


Figura 1.7 Descripción esquemática de las diferentes zonas en las descargas de resplandor.

La Figura 1.7, muestra el esquema de una descarga de resplandor a corriente directa en la cual se ven involucradas todas las zonas en el proceso de polimerización. La zona de resplandor contiene altas concentraciones de iones, electrones y otras especies activas, por lo que emite un resplandor brillante. El resplandor es asociado con un gran bombardeo de iones con alta energía en el lado del cátodo, resultando como consecuencia la formación de compuestos preferentemente sobre el cátodo. La distribución no uniforme de la descarga se ve reflejada en las propiedades de los materiales sintetizados en las diferentes zonas del reactor. El mecanismo de radiofrecuencia no requiere necesariamente electrodos en contacto con el plasma. El plasma puede ser iniciado y mantenido fuera de la cámara de reacción. Es ventajoso usar una fuente de radiofrecuencia, ya que promueve una mejor distribución de cargas en todo el reactor [28].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.6.3 Geometría del reactor

La geometría del reactor tiene que ver con el tipo de proceso que se desee llevar a cabo, así como el tipo de descarga que se vaya a utilizar. Para descargas de resplandor a corriente directa, se requiere forzosamente electrodos internos. Se han elaborado diferentes tipos de geometría de reactor, las cuales se tienen reportadas [5-8,28-29].

1.6.4 Parámetros físicos en los procesos por plasma

Cuando el monómero es introducido dentro de la descarga de resplandor, la velocidad de formación del polímero es afectada por las variables de procesamiento del experimento. Estas incluyen.

1. Oscilación del campo eléctrico.
2. Energía de excitación.
3. Velocidad de flujo del monómero y/o compuesto.
4. Presión del sistema.
5. Factores geométricos como: localización de la entrada del monómero con respecto a los electrodos, dimensiones del reactor y electrodos, etcétera.
6. Temperatura del sistema.

1.6.4.1 Oscilación del campo eléctrico

Si en un voltaje a corriente alterna se emplean frecuencias de 60 Hz, 10 KHz y 13.56 MHz, las dos primeras son consideradas como mecanismos de corriente directa, que actúan como cátodo y ánodo de polaridad alterna. Las partículas cargadas se pierden a través de procesos de recombinación o difusión. El mecanismo por el cual los electrones adquieren suficiente energía es debido a la disociación de enlaces y/o ionización, que involucra choques aleatorios de electrones con átomos gaseosos.

El efecto de la frecuencia en los procesos no ha sido completamente estudiado, pero se sabe que tiene gran efecto en la velocidad de reacción y en las propiedades del polímero. Se han realizado estudios en un intervalo de frecuencia de 50 Hz hasta aproximadamente 15 MHz y se han elaborado investigaciones en la región de las microondas. En la región de 50 Hz a 13.56 MHz, el efecto más

sobresaliente de la frecuencia esta asociado con la presencia de la zona de resplandor negativo en el plasma. También esta asociada con el bombardeo de electrones en el cátodo que contiene una elevada densidad de iones y especies activas, por lo que la velocidad de reacción sobre los electrodos es considerablemente superior, arriba de 500 KHz [6, 29].

1.6.4.2 Energía

En la descarga de resplandor a corriente directa o corriente alterna, al incrementar la energía se eleva la caída de potencial entre los electrodos, incrementando la densidad de corriente, la densidad electrónica y el bombardeo de iones energéticos sobre los electrodos. Morita [6] sugiere que: "el mecanismo de polimerización por plasma puede ser diferente a alta y baja frecuencia." Lo que hace creer que la polimerización por plasma a través de radicales libres influye predominantemente en el mecanismo de reacción [6].

1.6.4.3 Distancia entre electrodos

Siempre que la distancia sea pequeña se producirá una alta densidad electrónica y la velocidad de reacción se incrementa. Si la distancia entre los electrodos es muy grande, es necesario conservar un voltaje elevado para mantener la descarga de resplandor, la columna positiva se expande ocupando un nuevo volumen y solo un cambio pequeño se observa en las dimensiones de las demás regiones [6].

1.6.5 Características de la polimerización por plasma y procesamiento de una polimerización convencional

Para comparar las ventajas de una polimerización por plasma y una convencional en la síntesis de materiales sobre algún sustrato, se tiene que un polímero convencional requiere por lo menos de los siguientes pasos:

1. Polimerización del monómero para formar el polímero o algún polímero intermedio para fomentar el proceso y tener éxito en la etapa.
2. Preparación del polímero en solución.

3. Limpieza y/o acondicionamiento de la superficie del sustrato para aplicar la primera capa o agente, según sea el caso.
4. Aplicación de la capa.
5. Secado de la capa, y/o curado de la capa.

Como se puede observar, se requiere de un gran número de etapas para obtener una película polimérica por medios convencionales. En una capa obtenida por polimerización por plasma, todos estos pasos son reemplazados esencialmente por un solo paso, que es el proceso principal, que parte relativamente desde el monómero gaseoso y/o algún otro compuesto [3].

1.6.6 Polimerización por plasma del politiofeno

En este trabajo se utilizó la técnica de polimerización por plasma para sintetizar politiofeno. La polimerización se basa en la activación y reacción de un precursor molecular debido a una descarga eléctrica. En la síntesis del politiofeno existen algunos trabajos, como los presentados por N. V. Bhat [30] y M. E. Ryan [31], en donde se describe la síntesis de politiofeno y de un polímero a partir de 2-iodotiofeno respectivamente, ambos por plasma de radiofrecuencia. Un gas inerte (Ar) fue pasado a través de la zona del plasma, el cual es usado para iniciar la polimerización del tiofeno. El resplandor de la descarga fue obtenido a una presión de 0.5 Torr usando una fuente de radiofrecuencia a 13.56 MHz y a 10 W de potencia. La velocidad de formación del polímero fue calculada para varios tiempos de reacción a 2, 5, 10, 15, 25, 35, 45 y 60 minutos, logrando una película homogénea con una variación en el espesor del 10%, con lo que la velocidad de reacción aumenta más o menos linealmente. El espesor de la película a 35 y 45 minutos fue de 3.99 y 6.5 μm respectivamente. El polímero resultó altamente entrecruzado con conductividad eléctrica pequeña, entre 10^{-13} y 10^{-8} S/m, con relación a resultados obtenidos en [11, 13, 27, 32, 33].

La energía de activación electrónica del material fue calculada a 35 y 45 minutos con un valor que varía de 0.85 a 0.81 eV. Dichos valores muestran que el politiofeno no es buen conductor eléctrico, contrario a lo que se esperaba. La baja conductividad puede ser debido al alto grado de entrecruzamiento y a que la película no está dopada. Los polímeros presentaron estructura globular, aumentando de tamaño con el tiempo de reacción. Un esquema de la reacción se muestra en la Figura 1.8 [30].

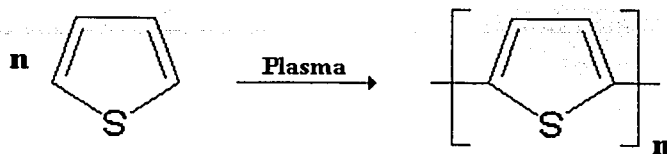


Figura 1.8 Esquema de la polimerización por plasma del tiofeno.

Al sintetizar 2-iodotiofeno por el método de polimerización por plasma, se tiene la ventaja de que este compuesto cuenta con el elemento yodo, que puede mejorar la conductividad eléctrica en hasta seis ordenes de magnitud. El proceso se llevó a cabo con descargas de radiofrecuencia a 13.56 MHz y una presión de 3.9×10^{-3} Torr con tiempos de reacción de 1, 10 y 60 minutos. La potencia varió, tomando valores de 2, 5, 8, 15 y 20 W. El análisis elemental de una de las películas mostró que el contenido de carbón en el monómero es del 66.6%, 16.7% de azufre y 16.7% de yodo. Básicamente se estudió la dependencia del grado de fragmentación del polímero en función de la potencia de la descarga.

L. M. H. Groenewoud [34], también realizó investigaciones sobre la síntesis del politiofeno por plasma y algunos derivados con dopantes. La finalidad de su investigación era el determinar cuanto influyen las variables del plasma en las propiedades de los polímeros. Los parámetros que variaron fueron la presión y la potencia principalmente, cada una en función del tiempo de reacción. La síntesis se llevó a cabo en un reactor tubular de vidrio, con tres electrodos internos con acoplamiento resistivo y una fuente de radiofrecuencia en el electrodo central que proporciona la energía necesaria para llevar a cabo la polimerización. Las muestras obtenidas son homogéneas y están libres de impurezas. El espesor de la película osciló entre 25 nm y 240 nm aproximadamente dependiendo del tiempo de reacción, obteniendo un crecimiento lineal. Tanto la presión como la potencia suministrada al sistema afectan la estructura de la película, resultando un polímero muy fragmentado con conductividad muy baja. Al dopar al polímero, las propiedades tienen un pequeño cambio, la fragmentación de la película es menor y la conductividad es aproximadamente de 1×10^{-2} S/m.

Conjuntado lo anterior se encontró una pérdida en la aromaticidad del polímero, con el incremento de la potencia para la descarga de resplandor, lo cual coincide con estudios previos, realizados a monómeros heterocíclicos [31].

Al ser la polimerización por plasma una técnica factible en la síntesis de películas delgadas, surge la necesidad de tener un mayor conocimiento del proceso para poder mejorar las propiedades resultantes del polímero. Buscando comprender la formación del polímero dentro de la cámara de polimerización y la relación con sus propiedades, en este trabajo se presenta un estudio de la polimerización de tiofeno por plasma con descargas de resplandor a radiofrecuencia con acoplamiento resistivo. La cámara de polimerización y el método de síntesis se describen en el capítulo tres, así como las diferentes caracterizaciones que se llevaron a cabo, tales como: espesor de la película, espectroscopía infrarroja, análisis elemental y morfología con Microscopio Electrónico de Barrido (SEM). La conductividad de las películas también fue calculada usando un medidor de placas paralelas, en intervalos de temperatura entre 17 y 110 °C, los detalles se presentan en el capítulo cuatro. Se realizaron seis síntesis a 60, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos de tiempo de reacción a potencia constante, y se analizaron cinco zonas del reactor empleado en la polimerización.

1.7 Referencias

1. D. R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, 3ª Edición, International Thomson Editores, USA, 1998.
2. F. Rodríguez, Principios de sistemas de polímeros, El Manual Moderno S. A. de C. V., México, 1984.
3. H. Yasuda, Plasma polymerization, Academic Press, Inc., Orlando Florida, USA, 1985.
4. V. Milántiev, S. Temkó, Física del plasma, Ed. Mir Moscú, URSS, 1983.
5. H. V. Boeing, Plasma science and technology, Published in the United Kingdom by Cornell University Press Ltd., Ithaca and London, 1982.
6. M. Shen, A. T. Bell, Plasma polymerization, American Chemical Society (ACS) Symposium series 108, USA, 1979.
7. S. M. Rossnagel, J. J. Cuomo, W. D. Westwood, Handbook of plasma processing technology fundamentals, etching, deposition, and surface interactions, Noyes Publications, New Jersey USA, 1990.
8. G. J. Cruz, Estudio sobre la polimerización por plasma de materiales semiconductores, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa), México, 1998.

9. O. Auciello, A. Gras-Marti, J. A. Valles-Abarca, D. L. Flamm, Plasma-surface interaction and processing of materials, Series E: Applied Science, Ed. Kluwer Academic Publishers Vol. 176, Netherland, 1988.
10. J. F. Shackelford, Introduction to materials science for engineers, 4th Edition, Prentice Hall, New Jersey, USA 1996.
11. Ch. Li, G. Shi, Y. Liagn, W. Ye, J Appl. Polym. Sci., 68, 1027–1029, 1998.
12. V. Saxena, V. S. Shirodkar, J Appl. Polym. Sci., 77, 1051–1055, 2000.
13. T. Bjørnholm, T. Hassenkam, D. R. Greve, R. D. McCullough, M. Jayaraman, S. M. Savoy, C. E. Jones, J. T. Mc Devitt, Adv. Mater, 11 (4), 1218–1221, 1999.
14. L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, Adv. Mater., 10(10), 774–777, 1998.
15. L. Zhou, Y. Li, G. Xue, Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 36, 2905–2910, 1998.
16. V. Parente, G. Pourtois, R. Lazzaroni, J. L. Brédas, G. Ruani, M. Murgia, R. Zamboni, Adv. Mater., 3(4), 319–324, 1998.
17. M. Granström, Polym. Adv. Technology, 8, 424–430, 1997.
18. J. E. Mark, Polymer data handbook, Oxford University Press, New York, USA, 1999.
19. D. Fichou, Handbook of oligo- and polythiophene, Wiley-VCH, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1999.
20. H. Subramanian, J. B. Lagowski, . Int. J. Quant. Chem., 66, 229–240, 1998.
21. T. Pálszegi, V. Lukeš, H. F. Kauffmann, Phys. Stat. Sol. (b), 205, 331–335, 1998.
22. F. Raymond, N. Di Césare, M. Belletête, G. Durocher, M. Leclerc, Adv. Mater., 10(8), 599–602, 1998.
23. E. B. Stairkov, International Journal of Quantum Chemistry., 68, 421–429, 1998.
24. H. B. Brom, J. A. Reedijk, H. C. F. Martens, L. J. Adriaanse, L. J. de Jongh, M. A. J. Michels, Phys. Stat. Sol. (b), 205, 103–109, 1998.
25. R. D. McCullough, Adv. Mater., 10, 93–116, 1998.
26. G. Li, G. Koßmehl, H. P. Welzel, G. Engelmann, W. D. Hunnius, W. Plieth, H. Zhu, Macromol. Chem., Phys., 2255–2266, 1998.
27. G. Li, G. Koßmehl, W. Kautek, W. Plieth, J. Melscheimer, K. Doblhofer, H. Zhu, Acta Polym. 50, 252–259, 1999.

28. R. d'Agostino, Plasma deposition treatment and etching of polymers; Academic Press, USA., 1991.
29. H. Biederman, Y. Osada, Plasma polymerization processes, Elsevier, Netherland, 1992.
30. N. V. Bhat, D. S. Wavhal, *J Appl. Polym. Sci.*, 70, 203–209, 1998.
31. M. E. Ryan, A. M. Hynes, S. H. Wheale, and J. P. S. Badyal, *Chem. Mater.*, 8, 916–921, 1996.
32. M. A. Meador, D. Hardy-Green, J. V. Auping, J. R. Gaier, L. A. Ferrara, D. S. Papadopoulos, J. W. Smith, D. J. Keller, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 821–834, 1997.
33. S. Alkan, L. Toppare, Y. Hepuzer, Y. Yagci, *J Polym Sci A: Polym. Chem.*, 37, 4218–4225, 1999.
34. L. M. H. Groenewoud, Transparent and conductive polymer layers by gas plasma techniques, Tesis de Doctorado, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 135, 2000.

Capítulo 2

Conductividad eléctrica y energía de activación electrónica del politiofeno por plasma

Antes de adentrarnos en la conductividad eléctrica del politiofeno, es necesario conocer ciertas bases de la conducción electrónica y sus variables más importantes. Se partirá de la teoría de bandas de los átomos, así como de los niveles de energía; posteriormente se hablará de los diferentes tipos de materiales y sus propiedades eléctricas; terminando con el mecanismo de conducción modelado por Arrhenius. Con respecto a la parte experimental, se analizará la conductividad del material en función de la temperatura y finalmente se estudiará la energía de activación electrónica del politiofeno sintetizado por plasma en el capítulo cuatro.

2.1 Introducción

El último medio siglo se ha definido como la época de los polímeros, pero también como la de los semiconductores y la microelectrónica. La superposición de ambas áreas será, con toda probabilidad, uno de los soportes básicos sobre los que se asiente la tecnología más avanzada del siglo XXI.

La evolución en el uso de los polímeros ha sido increíblemente rápida y actualmente sigue en pleno desarrollo en dos direcciones: investigación de las características eléctricas de los polímeros (semiconductores, conductores y superconductores) y desarrollo de nuevos materiales con propiedades mejoradas mediante combinaciones de polímeros ya existentes.

A finales de los 70's se encontró por casualidad un polímero conductor, el poliacetileno con un insólito color plateado que, expuesto a agentes oxidantes, puede alcanzar una conductividad hasta

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1,000 millones de veces superior a la de su estado original. Los polímeros conductores constituyen actualmente un área de investigación muy activa. Las espectaculares propiedades eléctricas y ópticas de estos polímeros de origen orgánico han generado una dedicación intensa de químicos, físicos y tecnólogos en los últimos años con el fin de sintetizar este tipo de materiales, estudiar sus propiedades y aplicarlos industrialmente. Se tienen ya muchas aplicaciones: pantallas de computadoras que amortiguan las radiaciones, blindajes electromagnéticos, películas fotográficas sin electricidad estática, ventanas inteligentes que filtran selectivamente la luz solar, celdas solares, diodos emisores de luz (LED's), pantallas de teléfonos móviles y televisores de pequeño formato. En el futuro podrán construirse componentes electrónicos formados por moléculas individuales que aumentarán de forma extraordinaria la velocidad de los procesadores y reducirá el tamaño de las computadoras. La electrónica molecular esta en la base de todas ellas. Muchos de estos materiales moleculares orgánicos poliméricos son preparados por síntesis orgánicas convencionales y algunas no convencionales.

El descubrimiento del aumento en la conductividad de los polímeros y la identificación de este aumento como resultado de una transición de aislante a metal llegaron rápidamente. El siguiente paso es explicar físicamente los fundamentos y la naturaleza de los nuevos polímeros. Y es que el desarrollo de plásticos capaces de conducir la electricidad ha generado, sin duda, una revolución a todos los niveles. Pero la pregunta es, ¿cómo se consigue transformar un material no conductor en conductor? Los plásticos son polímeros, es decir, moléculas que repiten su estructura regularmente en largas cadenas. La clave es insertar o extraer electrones de las cadenas de los polímeros, originalmente estables. Para que un polímero pueda conducir la electricidad debe estar formado por enlaces simples y dobles alternados entre los átomos de carbono. El polímero debe estar también "contaminado", es decir, tener electrones retirados (por oxidación) o introducidos (por reducción). Esos huecos o electrones adicionales se mueven a lo largo de la molécula, que se vuelve así conductora. Esto se consigue a través de un proceso de oxidación-reducción que puede ser reversible y que se conoce comúnmente como "dopado".

Con estos procesos se pueden tener materiales extremadamente ligeros y procesables, propiedades típicas de los polímeros y con niveles de conducción cercanos a los de los metales. Esto amplía extraordinariamente el campo de aplicaciones, hasta donde la imaginación llegue. Por otro lado, la conductividad de estos materiales puede ser reversible en función del grado de oxidación de la cadena con lo cual se pueden tener dispositivos *inteligentes* muy ligeros y a bajo costo.

2.2 Teoría de bandas

Cada átomo tiene diferente número de electrones en las capas concéntricas alrededor del núcleo. La primera capa, más cercana al núcleo sólo puede tener dos electrones en su orbita. Por lo que si un átomo tiene tres electrones, el tercero pasaría a la capa siguiente. El principio de exclusión de Pauli describe que cada nivel de energía sólo puede contener dos electrones. La segunda capa puede contener un máximo de ocho electrones; la tercera 18; y la cuarta 32, como lo indica la ecuación $2n^2$, donde n es el número de la capa. Después, cada capa se separa en subcapas, donde la primera subcapa puede albergar un máximo de 2 electrones; la segunda 6, la tercera 10 y la cuarta 14 electrones.

Cuando se unen N átomos para producir un sólido, el principio de exclusión de Pauli se aplica de tal forma que sólo dos electrones en todo el sólido tengan la misma energía. Por otro lado, los electrones se repelen unos a otros y los protones y electrones se atraen. Dado que el núcleo está formado por muchas cargas positivas, se produce una fuerza de atracción intensa hacia los electrones de los orbitales cercanos al núcleo. Por lo que, conforme se incrementa la distancia entre el núcleo y los electrones en las orbitas, disminuye la fuerza de atracción hasta alcanzar el nivel más bajo en la subcapa más alejada; ocasionando que se gaste una menor cantidad de energía para poner en movimiento a un electrón de una subcapa externa que de una subcapa interna. Los electrones se mueven con mayor facilidad si la subcapa externa esta incompleta y posee pocos electrones. Lo anterior es necesario si se pretende producir el movimiento de cargas electrónicas [1].

De acuerdo a la teoría de bandas los dos requerimientos básicos para que un material pueda tener conductividad eléctrica alta son:

1. Un sistema continuo donde interactúen un gran número de fuerzas en un orbital atómico, y
2. La ausencia de un número suficiente de electrones para el llenado de la banda.

Los espacios entre las bandas reciben el nombre de intervalos de energía prohibida, ya que los electrones en el sólido no pueden poseer estas energías. Las bandas se llenan siguiendo una simple regla: los estados de menor energía se llenan primero, a continuación los que siguen en energía y así sucesivamente. La energía del estado ocupado más alto recibe el nombre de nivel de Fermi, E_f . La magnitud del nivel de Fermi depende del número de electrones por unidad de volumen en el sólido, ya que este último determina cuántos electrones deben ubicarse en las bandas [2-3].

Los materiales que por sus propiedades pueden conducir la electricidad son los metales, en los cuales los electrones de valencia pueden moverse fácilmente. Una forma de modificar las propiedades de cualquier material es proporcionándole energía térmica, esta a veces permite escapar algunos electrones de la superficie del material. Cuando un átomo pierde un electrón adquiere una carga positiva neta y se denomina un *ion positivo* (o hueco electronegativo). El electrón libre es capaz de moverse dentro de estos huecos y dejar su posición de origen, en tanto que los iones positivos completos sólo oscilan en una posición media fija. El número de electrones que abandonan la superficie depende de la energía aplicada al material.

En un sistema que contenga un arreglo de iones positivos y electrones libres, los electrones chocan entre ellos y las otras partículas adquiriendo o perdiendo continuamente energía en virtud de su dirección y velocidad. Algunos de los factores responsables del movimiento aleatorio de las partículas cargadas son [1]:

1. Las colisiones con iones positivos y otros electrones.
2. Las fuerzas de atracción de los iones positivos, y
3. La fuerza de repulsión que existe entre los electrones.

Los dos tipos principales de energía térmica en la mayoría de los sólidos son la energía de vibración de los átomos alrededor de sus posiciones promedio en la malla y la energía cinética de los electrones libres. A medida que un sólido absorbe calor, su temperatura se eleva y su energía interna aumenta.

La habilidad de un electrón para aumentar su energía depende de la disponibilidad de estados vacantes (huecos) a energías más elevadas. En sólidos con enlaces iónicos o covalentes, donde los electrones no poseen tanta movilidad, el calor es transmitido principalmente por los fonones. En los polímeros, la transmisión de calor se debe a la rotación, vibración o traslación de moléculas [2, 4-6].

2.3 Niveles de energía

La conducción de corriente en un sólido involucra cambios en la energía y velocidad de los electrones, este cambio ocurre normalmente en presencia de un campo eléctrico. Así, la influencia de diferencia de potencial mueve a los electrones desde un estado con menor energía y velocidad a un estado de mayor energía y velocidad, como lo ilustra la Figura 2.1 [7].

En muchos sólidos se tienen átomos con orbitales que contienen bandas claramente espaciadas; la distancia de un estado a otro recibe el nombre de banda de energía. Cuando ya no se tienen más orbitales en la capa más externa de un átomo, se genera un hueco de energía, la cual es importante para las propiedades de conducción de un sólido. En los materiales semiconductores cuando un electrón deja un estado vacante se genera un hueco que es una carga positiva en relación con la densidad electrónica del resto del material. Por lo tanto, en semiconductores y aislantes, la conducción de corriente depende sobre todo de la densidad de los electrones y huecos que se tengan en el material.

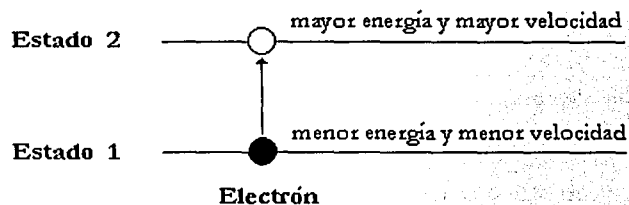


Figura 2.1 Movimiento de un electrón partiendo de un estado de menor energía y menor velocidad a un estado de mayor energía y mayor velocidad.

Físicamente los electrones y los huecos se mueven en dirección opuesta al voltaje aplicado generando una diferencia de carga. Así los electrones se establecen en la banda de conducción, mientras que los huecos existen en la banda de valencia. Ambas bandas están separadas por una banda de transición, ver Figura 2.2 [6-8]. Existen niveles y estados de energía máximos en los cuales se puede encontrar cualquier electrón, y una región prohibida (banda de transición) entre la banda de valencia y el nivel de ionización. La ionización es el mecanismo mediante el cual un electrón puede absorber suficiente energía para separarse de una estructura atómica y entrar en la banda de conducción. La energía asociada con cada electrón se mide en electrón volts (eV), 1 eV es la energía necesaria para mover un electrón a través de una diferencia de potencial de 1 Volt.

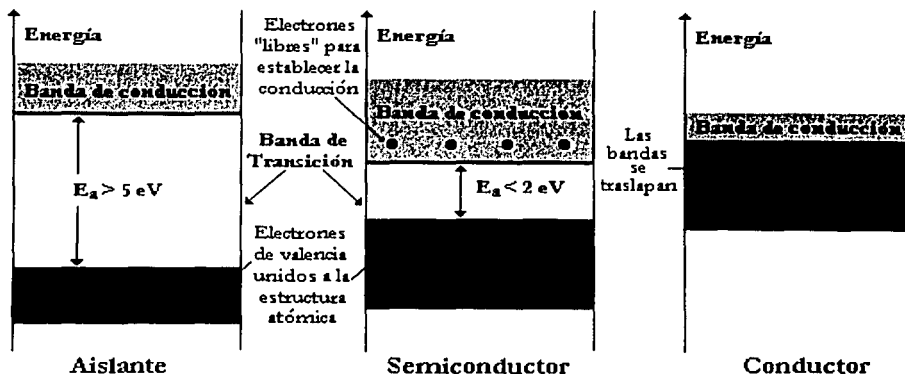


Figura 2.2 Bandas de conducción y valencia de aislantes, semiconductores y conductores.

Como se observa en la Figura 2.2, si la banda de transición es grande energía mayor de 5 eV, es difícil pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Como es el caso de los aislantes, que limita drásticamente el número de electrones que pueden entrar a la banda de conducción a temperatura ambiente. Si la banda de transición es menor de 3 eV, el material puede ser excitado térmicamente, vibracionalmente o por fotones. A 0 K los electrones de valencia de los semiconductores se encuentran en la capa exterior del átomo. Sin embargo, a temperatura ambiente un gran número de electrones de valencia ha adquirido suficiente energía para dejar la banda de valencia, han atravesado la banda de transición, definida por E_g en la Figura 2.2, y llegado a la banda de conducción. Dicha energía oscila aproximadamente entre 0.01 a 3 eV. El conductor tiene electrones en la banda de conducción aún a 0 K. Por lo tanto, es obvio que a temperatura ambiente existan portadores libres más que suficientes para transportar flujos de carga [8-10].

2.4 Tipos de materiales

Los materiales pueden clasificarse en tres categorías de acuerdo a sus propiedades conductoras a temperatura ambiente: conductores, semiconductores y aislantes [3, 7-10].

TESIS C.C.
FALLA DE ORIGEN

2.4.1 Conductores

El término conductor se aplica a cualquier material que soporte un flujo grande de electrones, cuando se le aplica una diferencia de potencial. La conductividad de los metales oscila entre 10^6 a 10^8 S/m. Por lo general los buenos conductores sólo tienen un electrón en la capa de valencia. La densidad de electrones de un metal es independiente de la temperatura y algunos cambios en la conductividad son debido a cambios en la movilidad de los electrones. Los metales son buenos conductores eléctricos y térmicos.

En casi todos los materiales conductores la resistencia se incrementa con la temperatura y cualquier aplicación de energía térmica afectará la cantidad de portadores de cargas libres. La energía térmica sólo incrementa la intensidad de movimiento aleatorio de las partículas dentro del material, lo que ocasiona que los electrones se muevan con más dificultad en cualquier dirección. En consecuencia los conductores tienen un coeficiente de temperatura positivo, como lo muestra la Figura 2.3 [1]. Un coeficiente de temperatura negativo revela que la resistencia disminuirá cuando aumente la temperatura.

2.4.2 Semiconductor

A temperaturas bajas un semiconductor se comporta como un aislante y si se aumenta la temperatura se incrementa la conductividad debido a la excitación térmica de los electrones a partir de la banda de valencia a la banda de conducción. Un semiconductor es un material que posee un nivel de conductividad media entre los extremos de un aislante y un conductor. Por lo general, este tipo de materiales tiene cuatro electrones en la órbita de valencia más externa. La conductividad de estos materiales va desde 10^5 hasta 10^5 S/m. Las propiedades eléctricas de los semiconductores pueden cambiarse en varios órdenes de magnitud añadiendo a los materiales cantidades controladas de ciertos átomos (dopado).

Un incremento de la energía térmica en los semiconductores producirá un aumento en el número de portadores de carga en el material. Esto ocasiona que al incrementar la temperatura en los materiales semiconductores se tenga una reducción en el nivel de resistencia y un coeficiente negativo de temperatura, ver Figura 2.3 [1].

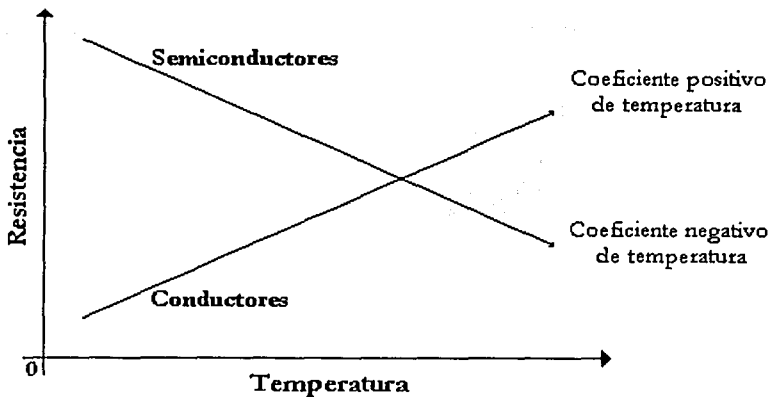


Figura 2.3 Resistencia en función de la temperatura para materiales conductores y semiconductores.

Los materiales semiconductores, por sus características, se dividen en dos tipos:

1. **Semiconductor intrínseco.** Son aquellos cuya conductividad se debe a su estructura y no a la aportación de impurezas. Por lo general, han sido cuidadosamente procesados para reducir las impurezas a un nivel muy bajo, tan puro como se pueda obtener a través de la tecnología moderna. Los electrones libres que se encuentran en el material se deben a su estructura y son llamados portadores intrínsecos [1, 9, 11].
2. **Semiconductores extrínsecos.** Las características de los materiales semiconductores pueden ser alteradas significativamente por la adición de átomos diferentes a un material relativamente puro. Estas impurezas, aunque sólo hayan sido añadidas en concentraciones muy bajas, pueden alterar en forma suficiente la estructura de la banda y cambiar totalmente las propiedades eléctricas del material. El material semiconductor que haya sido sujeto al proceso de dopado se denomina un material extrínseco. Existen dos tipos de materiales extrínsecos:
 - a) **Material tipo *n*.** Se forma mediante la adición de un número predeterminado de átomos de impureza, introduciendo elementos que poseen cinco electrones de valencia que generan electrones libres. La mayoría de los portadores de carga son los electrones.
 - b) **Material tipo *p*.** Se forma mediante el dopado de un material puro con átomos de impureza que poseen tres electrones de valencia que generan huecos en la estructura del material. La mayoría de los portadores de carga son huecos cargados positivamente [1-2, 4, 6, 8-9].

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Cuando se rompe un enlace, un electrón puede abandonar su átomo de origen y de esta forma, una carga positiva de igual magnitud a la carga del electrón se deja en el átomo de origen. Un electrón de un átomo vecino puede ser atraído a esta carga positiva, dejando su átomo de origen y llenando el "hueco" que existía en el átomo ionizado, pero creando un nuevo hueco en el otro átomo. Este proceso es repetitivo, teniendo como resultado un portador de carga positivo, o *hueco*, moviéndose por la estructura del material y disponible para conducir corriente eléctrica. La rapidez de recombinación es proporcional al número de electrones libres y huecos, que a su vez está determinado por la rapidez de ionización que está en estrecha función con la temperatura. La carga de un hueco es igual en magnitud a la carga del electrón [11].

La conductividad de un semiconductor está directamente relacionada con el número de electrones libres en la banda de conducción y los huecos generados en la banda de valencia. En estos materiales la conductividad total está dada por la suma de portadores de carga [7].

2.4.3 Aislante

Es un material que tiene muy pocos electrones libres y requiere que se aplique un potencial grande para establecer un flujo de corriente. Esta característica hace que el material tenga baja conductividad. En los polímeros, que son aislantes por naturaleza, la conductividad es menor de 10^{-6} S/m. Sucede lo mismo que con los semiconductores, un incremento en la temperatura provocará una reducción en la resistencia y un coeficiente negativo de temperatura [1-2, 4, 7, 10, 12].

En general, al aplicar una fuente de energía no direccional, el movimiento de los electrones es aleatorio como lo muestra la Figura 2.4a, ya que involucra fuerzas no direccionales ocasionando que el movimiento aleatorio no contribuya al flujo de corriente. Un flujo de corriente solamente resulta si los electrones libres de algún modo se mueven juntos en una sola dirección. Este movimiento puede llevarse a cabo cuando se le aplica una diferencia de potencial al material donde los electrones libres se mueven con relación a la diferencia de potencial aplicado, ver Figura 2.4b. Sin embargo, dentro de un sólido los electrones libres no se mueven linealmente (lo que sería ideal) como se observa en la Figura 2.4b, sino que se difractan en cada plano, por lo que la trayectoria es similar a la de la Figura 2.4c [7].

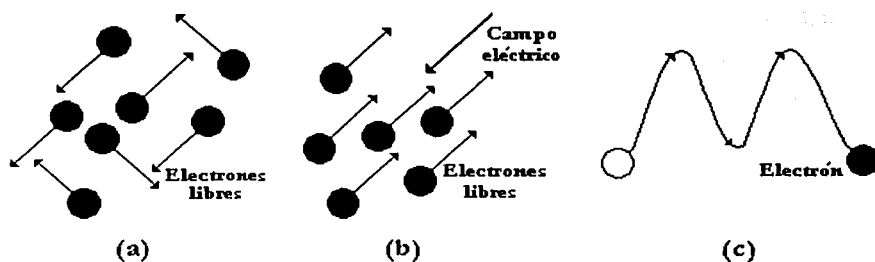


Figura 2.4 En (a) se muestra un movimiento aleatorio de electrones, (b) movimiento de electrones sobre un campo eléctrico y (c) la trayectoria real de un electrón sobre un campo eléctrico.

2.5 Conductividad eléctrica

La conducción de corriente en un sólido es medida en términos de la corriente, la cual es el flujo de carga neta por unidad de tiempo a través de un material. La carga negativa de electrones se mueve en dirección contraria al campo eléctrico aplicado. Los huecos se mueven en la misma dirección del campo eléctrico. La conducción de corriente involucra tanto electrones como huecos, cabe mencionar que los huecos o espacios positivos se generan solamente en los materiales semiconductores [7].

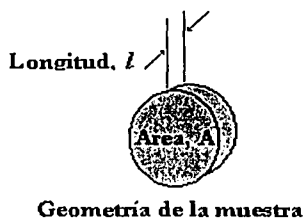
Cuando se le aplica a un sólido una fuerza externa, ya sea un campo eléctrico, magnético o térmico, los electrones son acelerados y disminuyen su energía cinética por colisiones con los átomos de su alrededor [2]. Al aplicar un campo eléctrico se propicia una corriente eléctrica, que es proporcional a la velocidad promedio de los electrones y esta determinada por la intensidad del campo eléctrico aplicado y por la frecuencia de los choques [13].

El flujo de carga que atraviesa cualquier material encuentra una fuerza opuesta que es similar a la fricción mecánica. Esta oposición se llama resistencia del material; que es provocada por las colisiones de los electrones y otros átomos en el material, los cuales convierten la energía eléctrica en calor.

La resistencia eléctrica (R) de un material depende de la geometría que es una característica del tamaño, la forma y las propiedades de los materiales del circuito; R se incrementa con la longitud de la muestra y disminuye con el área. En consecuencia, la resistencia es directamente proporcional a la longitud e inversamente proporcional al área, como se puede observar en la ecuación 2.1 [6].

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.1)$$

donde l es la longitud (m) de la muestra, A es el área de la sección transversal (m^2) de la muestra y ρ es la resistividad eléctrica (Ωm). Se puede tener una mejor perspectiva si se observa la Figura 2.5 [4].



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.5 Geometría específica de una muestra que se relaciona con la resistencia.

La resistividad es una propiedad más característica e independiente de la geometría y es una constante de proporcionalidad entre la resistencia de un material y sus dimensiones físicas (ecuación 2.2):

$$\rho = \frac{RA}{l} \quad (2.2)$$

La conductividad eléctrica es inversamente proporcional a la resistividad del material con unidades ($\Omega^{-1}m^{-1}$ o S/m). La conductividad mide la eficiencia de los materiales para conducir la corriente eléctrica ver ecuación 2.3.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (2.3)$$

En los materiales sólidos, los niveles de energía discretos conducen a las bandas de energía. La separación relativa de estas bandas (en una escala de energía) es la que determina la magnitud de la conductividad. Por lo que, el comportamiento eléctrico queda influido por la estructura del material y por el medio ambiente al que el material queda expuesto [1-2, 4, 6-7, 12].

2.5.1 Conductividad eléctrica de los polímeros

Generalmente, cuando se habla de propiedades eléctricas de diversas clases de materiales se asume tácitamente a metales y semiconductores, que son los mejores en este ramo, con conductividad eléctrica relativamente alta, mientras que a un polímero se le considera como un aislante por excelencia. Sin embargo, ha surgido una nueva clase de materiales con propiedades eléctricas y ópticas altas para los sistemas orgánicos, los llamados *conductores orgánicos*.

Estos materiales pueden ser polímeros con buenas propiedades eléctricas, excelente estabilidad y fácil procesamiento. Dentro de los polímeros conductores existen diversas formas por las cuales las cargas eléctricas se pueden mover dentro de la estructura del material, ya sea de una manera local o global. Estas se clasifican en dos grandes grupos dependiendo en la forma en que se realice el transporte de carga. En el primero se ven involucrados los iones. En el segundo se tienen mecanismos de transporte de carga por medio de electrones. En este tipo de transporte de carga se incluyen los polímeros heterocíclicos, tales como, el polipirrol y politiofeno, siendo el segundo de interés para este trabajo [3, 8, 10, 13-17].

El mecanismo de conducción eléctrica en polímeros tiene su aplicación en la teoría de bandas de los semiconductores en estado sólido. En los polímeros, la conductividad eléctrica se presenta por los huecos que se forman por deslocalización de electrones al oxidarse. Sin embargo, debido a las condiciones en que se llevan a cabo los procesos de oxidación esencialmente no se tiene una deslocalización homogénea de electrones. La conductividad eléctrica de los polímeros en función de la temperatura depende principalmente de los portadores de carga, ya sea electrones o huecos, y de la energía cinética de las moléculas. Dicho cambio puede ser modelado por la ecuación de Arrhenius [2-3, 18].

2.5.2 Conductividad del politiofeno

Los polímeros conductores, por su estructura, no alcanzan una conductividad alta. Su conductividad intrínseca, comprende estructuras con átomos como el carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre. La deslocalización de sus nubes electrónicas originan la coincidencia de electrones π .

El politiofeno es un polímero conjugado que puede ser considerado como semiconductor eléctrico, ya sea por oxidación o reducción química, o en algunos casos por reducción de especies aniónicas o catiónicas. También son llamados *polímeros electroactivos*. Cuando se dopa al politiofeno alcanza niveles

de conducción que pueden llegar de 1×10^2 a 5×10^3 S/m, lo cual depende del grado de dopado y de los parámetros de procesamiento [3, 10]. Al ser dopado con yodo, su conductividad aumenta entre 7 y 9 órdenes de magnitud, adquiriendo valores entre 6×10^2 y 8×10^2 S/m. Si se dopa al politiofeno se puede reducir la banda de transición de 2 eV a 1 eV. Consecuentemente el politiofeno es buen conductor por dos razones:

1. El dopado puede aportar portadores de carga dentro del monómero, ya sea del tipo n o tipo p con alta densidad de portadores de carga.
2. El enlace π conduce a la deslocalización de los electrones a lo largo de la cadena polimérica. De este modo se origina la posibilidad de movilidad de portadores de carga a lo ancho de la banda de transición [15].

Las primeras películas conductoras de politiofeno reportadas, son de un derivado el poli-3-dodeciltiofeno, que es soluble en cloroformo. El polímero formado es una monocapa estable, que al ser dopado tiene una conductividad de 0.5 S/m; mientras que la película sin dopar apenas alcanza una conductividad de 10^{-9} S/m. El poli-3-alkiltiofeno con varias cadenas sujetas y ramificadas a lo largo del polímero obtiene una conductividad de 5 S/m, la cual puede ser dopada con grupos; butil, hexil, octil y octadecil. El poli-3-hexiltiofeno con espesor de película de $5 \mu\text{m}$ ha sido reportado con conductividad de 4×10^5 S/m. La conductividad del hexiltiofeno (6T), es de 10^5 S/m [13-17, 19].

2.6 Mecanismo de Arrhenius

Existen diversos modelos de conducción para el cálculo de la conductividad eléctrica en función de la temperatura. En este trabajo se usa el modelo de Arrhenius por su fácil interpretación experimental [8, 10].

Se conoce que en un átomo aislado se tienen saltos de electrones fuera del alcance del núcleo producidos por fuerzas electrostáticas. Se requiere una cantidad substancial de energía para mover un electrón, desde su orbita hasta un espacio infinito. Dicha energía es llamada energía de ionización, la cual puede tener un valor de más de 10 eV. Los electrones dentro de un sólido no tienen la misma energía, algunos poseen más que otros y algunos pueden superar las fuerzas electrostáticas del medio generando electrones libres. La energía necesaria para crear un electrón libre en la banda de conducción es llamada energía de activación E_a . El valor varía de acuerdo al tipo de material, como se muestra en la Tabla 2.1 [7-8, 16].

Tipos de materiales	Conductividad (S/m)	E_a (eV)
Metales	10^{10} a 10^5	≈ 0
Semiconductores inorgánicos	10^5 a 10^3	0.75 a 3.0
Semiconductores orgánicos	10^5 a 10^{-7}	0.01 a 2.5
Aislantes	10^{-7} a 10^{-16}	5.0 a 10.0

Tabla 2.1 Valores típicos de conductividad y energía de activación (E_a) de diferentes sólidos.

2.6.1 Energía de activación

En los materiales semiconductores el mecanismo de conductividad en función de la temperatura está ligado a la producción de portadores de carga, ya sea iones positivos o electrones, por excitación de las moléculas debido a una fuente externa ya sea eléctrica o térmica. El mecanismo de densidad de portadores de carga presenta un crecimiento exponencial con la temperatura, como lo ilustra la ecuación 2.4.

$$n \propto e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (2.4)$$

donde n es la densidad de los portadores de carga, E_a es la energía de activación (eV), que es la energía necesaria para que un electrón entre a la banda de conducción, k_B es la constante de Boltzmann que equivale a 8.62×10^{-5} eV/K y T es la temperatura absoluta (K) [10].

No solamente los electrones son los causantes de la conductividad sino también las cargas positivas. La conductividad iónica es originada por el desplazamiento que sufre el electrón de la banda de valencia a la banda de conducción, lo cual genera un hueco "positivo" en relación con la banda. Por lo que ambas contribuciones se pueden expresar de la siguiente forma.

$$\sigma = n_e q_e \mu_e + n_h q_h \mu_h \quad (2.5)$$

donde n es la densidad de cargas, q es la carga eléctrica y μ la movilidad de las cargas, las dos primeras son de igual magnitud para ambas cargas, por lo que la ecuación 2.5 se puede reescribir como lo ilustra la ecuación 2.6. Por otro lado, el subíndice e se refiere a los portadores de carga por parte del electrón y el subíndice h a los portadores de los huecos.

$$\sigma = n q (\mu_e + \mu_h) \quad (2.6)$$

En general, la conductividad depende de la temperatura expresada principalmente por el factor exponencial. Lo que nos lleva a poder relacionar la conductividad con el mecanismo de densidad de portadores de carga que también presenta un crecimiento exponencial con la temperatura, ver ecuación 2.7.

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E_a}{2k_B T}} \quad (2.7)$$

donde σ_0 es una constante y el factor 2 en el exponente es debido a las cargas participantes que promueven la conducción [8, 16]. Si tomamos el logaritmo natural de ambos lados de la ecuación 2.7, se tiene.

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{2k_B T} \quad (2.8)$$

Al reordenar la ecuación 2.8, se puede observar que se comporta como una ecuación para una línea recta ($y = mx + b$).

$$\ln \sigma = -\frac{E_a}{2k_B} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln \sigma_0 \quad (2.9)$$

Una grafica semilogaritmica de $\ln \sigma$ versus T^{-1} , genera una línea recta con pendiente $-E_a/2k_B$, de donde se puede obtener la energía de activación [4-5, 12, 18].

Con lo anterior se deduce que el movimiento de las cargas está íntimamente relacionado con la activación térmica de los portadores de carga a través de la banda de transición por lo cual la conductividad varía en función de la temperatura [3]. Se ha reportado que los polímeros conjugados exhiben energías de activación que varían de 1 eV a varios eV, dependiendo de su estructura [15].

2.7 Referencias

1. R. L. Boylestad, Análisis introductorio de circuitos, 8ª, Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., México, 1998.
2. R. M. Rose, L. A. Shepard, J. Wulff, Propiedades eléctricas, Ciencia de los materiales IV, Limusa, México, 1978.
3. G. J. Ashwell, Molecular electronics, John Wiley and Son Inc., New York, USA, 1992.

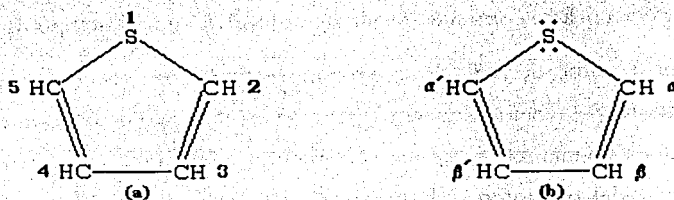
4. D. R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, 3ª Edición, International Thomson Editores, USA, 1998.
5. C. E. Mortimer, Química, 7ª, Grupo editorial Iberoamericano, S. A. de C.V., México, 1995.
6. R. L. Boylestad, L. Nashelsky, Electrónica: teoría de circuitos, 6ª, Prentice-Hall Hispanoamericana, S. A., México, 1997.
7. H. L. Kwok, Electrical materials, PWS Publishing Company, Boston, USA, 1997.
8. D. Jiles, Introduction to the electrical properties of materials, Chapman and Hall, London, Great Britain, 1994.
9. R. A. Serwey, Física, 4ª, McGraw-Hill, México, 1997.
10. P. Chandrasekhar, Conducting polymers, fundamentals and applications, a practical approach, Kluwer Academic Publisher, Norwel, Massachusetts, USA, 1999.
11. S. Sedral, K. C. Smith, Circuitos microelectrónicos, 4ª, Oxford University Press, México, 1998.
12. G. J. Cruz, Estudio sobre la polimerización por plasma de materiales semiconductores, Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana (Unidad Iztapalapa), México, 1998.
13. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Handbook of conducting polymers, 2ª, Marcel Dekker, Inc., New York, USA, 1998.
14. H. S. Nalva, Handbook of organic conductive molecules and polymers, John Wiley and Sosn, New York, USA, 1997.
15. G. Hadziioannou, P. F. van Hutten, Semiconducting polymers, Chemistry, Physics and Engineering, Wiley-Vch, Weinheim, Federal Republic of Germany, 2000.
16. F. Gutmann, L. E. Lyons, Organic semiconductors, part 1, Robert E. Krieger Publishing Company, Florida, USA, 1981.
17. D. Fichou, Handbook of oligo- and polythiophenes, Wiley-Vch, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1999.
18. S. Sivaram, Chemical vapor deposition, Thermal and plasma deposition of electric materials, Van Nostrand Reinhol, International Thomson Publishing, New York, USA, 1995.
19. J. E. Mark, Polymer data handbook, Oxford University Press, New York, USA, 1999.

Capítulo 3

Síntesis de politiofeno por plasma

3.1 Introducción

El tiofeno es un monómero muy estable al medio, es un heterocíclico sulfonado del ciclopentadieno, con conductividad eléctrica relativamente baja y tiene la ventaja de poder ser procesado a temperatura ambiente. Está compuesto de azufre (S), carbono (C) e hidrógeno (H), su fórmula molecular es C_4H_4S . La molécula de tiofeno tiene un orbital cíclico deslocalizado con seis electrones π aromáticos, por lo que lleva a cabo con facilidad las reacciones de sustitución electrofílica iónica, tales como sulfonación, nitración, halogenación y la reacción de acilación de Friedel Crafts. Las reacciones de sustitución ocurren preferentemente en las posiciones 2(α) o 5(α'), como se puede observar en la Figura 3.1 [1], la cual esquematiza la fórmula desarrollada del tiofeno.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.1 Estructura del tiofeno, en la cual se observan las sustituciones posibles. Se sabe que las posiciones en las cuales se puede llevar a cabo con más facilidad son la 2(α) y 5(α').

Como se puede observar en la Figura 3.1b, cada uno de los carbonos del anillo de tiofeno tienen un orbital p con un electrón y el azufre tiene un orbital p con dos electrones [2].

En la síntesis de polímeros existe una gran variedad de procesos. En los polímeros de uso comercial tales como, poliestireno, poliamidas, poliuretanos, policarbonatos y muchos otros, se utiliza la polimerización por etapas. En este tipo de polimerización, el peso molecular de los polímeros depende del grado de conversión de la reacción. Las propiedades físicas y químicas de los polímeros dependen de las condiciones de procesamiento, de la reacción de polimerización y de los tipos de catalizadores, entre otros factores. En el caso del politiofeno la reacción tiene como limitante el grado de conversión que se alcanza [3].

Los polímeros heterocíclicos conjugados son considerados como sistemas unidimensionales, en donde cada átomo implica enlaces π con deslocalización de electrones. La polimerización de estos monómeros es en cadena, en la que se ven involucradas tres etapas: (1) iniciación, (2) propagación y (3) terminación. En el caso del politiofeno (PTh), que es un polímero conjugado y heterocíclico, se puede llevar a cabo la polimerización por policondensación metal-catalizador, obteniendo politiofeno de alta calidad, pero resulta que el polímero es insoluble y no se funde [3-5]. Otro tipo de síntesis del polímero es por medios químicos y electroquímicos, por ejemplo, la síntesis de poli(3-alkiltiofeno) (P3AT) se lleva a cabo por el método del reactivo de Grignard, utilizando níquel como catalizador. Este método mostró ser eficiente, ya que se obtiene un polímero soluble y que se puede fundir. La conductividad eléctrica del P3AT oscila entre 1 y 0.1 S/m. Finalmente, se observó que el polímero tiene cadenas largas entrecruzadas.

Otro de los métodos de síntesis de politiofeno es el llamado método de celdas simples. Es un sistema electroquímico que consiste en tres electrodos (Pt, Au o In_2O_3) dentro de una cámara de vidrio con agentes químicos. La ventaja de este método es que se obtiene politiofeno con menor potencial de oxidación y el espesor de la película obtenida puede ser controlado por el tiempo de electrólisis [6-9].

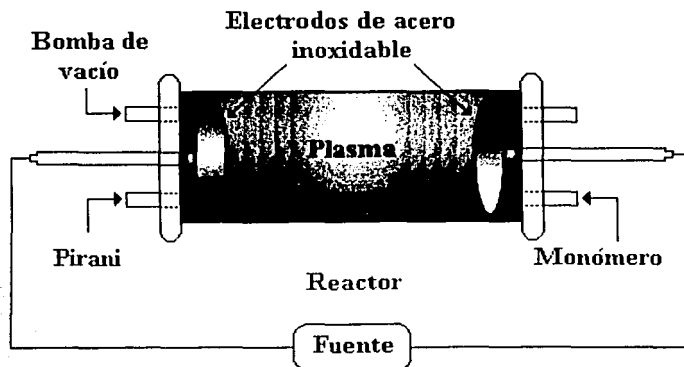
Recientemente se ha tratado de encontrar grupos sustituyentes adecuados para mejorar la funcionalidad del politiofeno y tener una mayor aplicación en el campo de la ingeniería de materiales. Se puede observar que existe una relación entre la estructura atómica y las propiedades eléctricas del polímero. La obtención del politiofeno se puede llevar a cabo en diferentes sustratos según las necesidades o usos que se le quiera dar y además puede ser modificado al mismo tiempo que se va llevando a cabo la polimerización.

En este trabajo se utiliza un método que tiene la ventaja de que el monómero no necesita ningún otro compuesto para llevar a cabo la polimerización. El método es la *Polimerización por Plasma*. En la

parte experimental se dará una reseña de las condiciones principales del equipo, procesamiento y operación así como de los polímeros obtenidos.

3.2 Condiciones experimentales

La polimerización por plasma se realizó dentro de un reactor tubular que consiste en una cámara de vidrio de 21 cm de longitud y un diámetro interno de 8 cm (aproximadamente 1056 cm^3) con bridas de acero inoxidable en los extremos por las que entran, en cada una, electrodos de acero inoxidable de 21.5 cm de longitud y 6.96 cm de diámetro. El espacio entre electrodos dentro de la cámara puede ser controlado debido a que se pueden deslizar libremente los electrodos dentro de la cámara. En cada brida se tienen dos puertos más de entrada, como lo esquematiza la Figura 3.2. En uno de los puertos se inyecta el monómero en fase gaseosa que fluye debido a la diferencia de presiones que se tiene en el sistema. En el segundo puerto se suministra el agente dopante en caso de ser necesario o algún otro compuesto químico, en caso que se deseen preparar mezclas o compuestos. Si no se va a usar algún otro compuesto el puerto es sellado. En la otra brida se tienen dos puertos de entrada más, en uno de ellos se coloca un medidor de presión tipo Pirani y en el otro se conecta el sistema de vacío, que consiste en dos bombas, una difusora y la otra mecánica. También cuenta con un condensador para gases residuales, un generador de onda Wavetek 164 y un amplificador de voltaje rf ENI A 150 que suministra la energía necesaria para la polimerización. La potencia del sistema oscila entre 9 y 10 W y la frecuencia de operación fue de 13.5 MHz.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.2 Esquema del reactor de polimerización por plasma.

3.3 Proceso

El sistema cuenta con dos condensadores a los cuales se les adiciona nitrógeno líquido para que el tiofeno que no reacciona no contamine las bombas. Una vez armado y sellado el reactor se realiza vacío hasta alcanzar una presión de 10^{-2} Torr. A esta presión se enciende la fuente de radiofrecuencia a 13.5 MHz para precalentar el reactor durante 10 minutos. En el proceso se puede observar un plasma de color rosado claro, el cual es característico de las descargas de resplandor cuando se tiene solamente aire en la cámara. Al tener el sistema en las condiciones anteriormente mencionadas, se abre la llave de paso del monómero, por lo que el cambio de coloración dentro del sistema se empieza a observar casi inmediatamente hacia una tonalidad grisácea. El cambio de color indica que se esta llevando a cabo la reacción de polimerización dentro de la cámara. La tonalidad cambia hacia anaranjado conforme va reaccionando el monómero y en donde se forma el polímero se tiene un naranja más oscuro.

Al llegar al tiempo límite de reacción se cierra primero el sistema de vacío y posteriormente se apaga la fuente. La llave de paso del monómero se deja abierta por aproximadamente 20 horas más debido a que, al tener partículas cargadas dentro del reactor, el sistema sigue reaccionando y es preferible que reaccione con tiofeno y tenga menos probabilidad de oxidarse. Para desprender el polímero de las paredes del reactor y los electrodos, se les impregna de acetona, etanol y metanol. Se realizaron síntesis de politiofeno a diferentes tiempos de reacción, esto es a 60, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos. El proceso experimental fue el mismo para cada tiempo de reacción.

Para un mejor muestreo y caracterización se dividió al reactor en cinco secciones, como lo muestra la Figura 3.3. Las paredes del reactor se dividieron en tres zonas: aterrizada, centro y activa. La película que se formó en los electrodos se clasificó de acuerdo a la zona que le correspondía y se les designó como electrodo aterrizado y electrodo activo respectivamente.

Zonas del reactor de polimerización

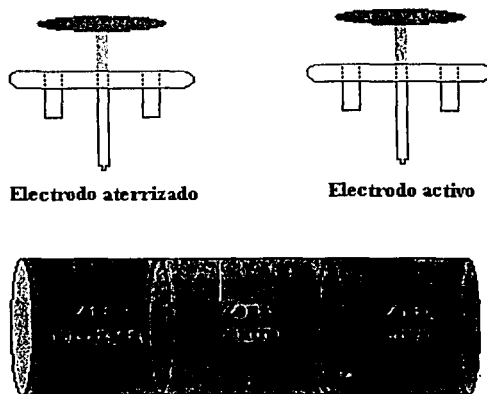


Figura 3.3 Esquema de las diferentes zonas del reactor de polimerización por plasma.

3.4 Resultados y caracterización

Una vez obtenidos los polímeros se caracterizaron por microscopía electrónica de barrido para observar la morfología, análisis elemental, espectroscopía infrarroja en donde se observa la estructura y grupos funcionales, espesor promedio de la película y conductividad eléctrica, así como la influencia que tiene la temperatura en esta última propiedad. Todas las caracterizaciones se llevaron a cabo en cada una de las zonas elegidas y en los diferentes tiempos de reacción.

En las pruebas de conductividad eléctrica del politiofeno, los polímeros se calentaron partiendo de la temperatura ambiente hasta aproximadamente 110 °C. Después de calentar los polímeros se analizaron nuevamente con el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), para observar los cambios originados por el calentamiento. En el siguiente capítulo se tratará con más detalle los resultados obtenidos de la conductividad eléctrica del politiofeno.

3.4.1 Espesor de película

El espesor de la película de politiofeno depende del tiempo de reacción, como se observa en la Tabla 3.1, donde se tienen valores promedio de cada una de las regiones del reactor. El espesor fue medido con un micrómetro Mitutoyo.

La Tabla 3.1 también muestra la velocidad de crecimiento en las diferentes zonas. Esta varía según la zona, teniendo una mayor velocidad en las zonas más activas y energéticas. Conforme se aleja de esta zona, la velocidad de crecimiento decrece aproximadamente entre un 32 y 55%.

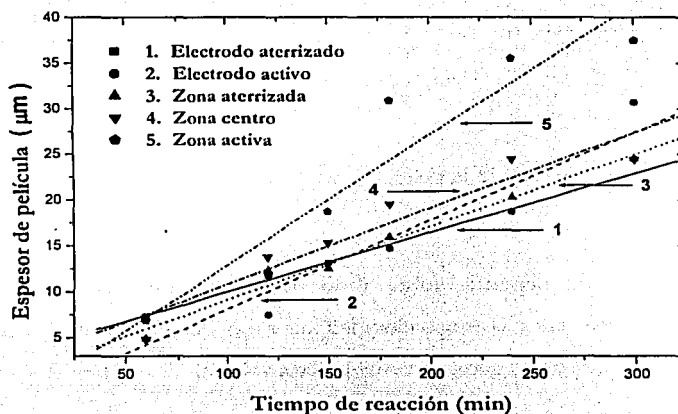
Tiempo de reacción (min)	Electrodo aterrizado (μm)	Electrodo activo (μm)	Zona aterrizada (μm)	Zona centro (μm)	Zona activa (μm)	Promedio del reactor (μm)
60	7.3	7.3	4.9	4.8	6.9	6.2
120	10.7	7.5	12.3	13.8	11.8	11.2
150	12.2	13.1	12.5	15.3	18.7	14.4
180	17.4	14.7	15.9	19.5	30.9	19.7
240	19.6	18.7	20.3	24.4	35.5	23.7
300	21.9	30.7	24.5	24.4	37.5	27.8
Velocidad de crecimiento (nm/min)	64.4	96.5	79.2	82.7	142.6	93.1

Tabla 3.1 Espesor promedio de las películas de PTh en cada una de las zonas y el reactor en general.

En la Figura 3.4 se gráfica la relación de crecimiento por zonas del polímero en función del tiempo de reacción. Los valores de la gráfica son el promedio del espesor de la película en cada una de las zonas. Como se puede observar, los puntos presentan una tendencia lineal por lo que la pendiente de cada una de las zonas indica la velocidad de crecimiento de la película de politiofeno.

La Figura 3.4 muestra la evolución del espesor de politiofeno a diferentes tiempos de reacción y en cada una de las zonas. Se puede observar que la película en el electrodo aterrizado tiene un

incremento lineal que va desde 7.3 hasta 21.9 μm , con velocidad de crecimiento de 64.4 nm/min. En el electrodo activo se tiene un espesor de película de 7.3 hasta 30.7 μm con crecimiento lineal, la velocidad de crecimiento es de 96.5 nm/min. En la zona aterrizada se tiene un crecimiento de película de politiofeno de 4.9 hasta 24.5 μm , la velocidad de crecimiento es de 79.2 nm/min. En la zona centro se tiene un incremento lineal de espesor de 4.8 hasta 24.4 μm , con un crecimiento de 82.7 nm/min. Finalmente, en la zona activa la película creció de 6.9 hasta 37.5 μm , la velocidad de crecimiento fue de 142.6 nm/min.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.4 Espesor de la película de PTh por zonas, en función del tiempo de reacción.

Se puede observar en la Figura 3.5 el espesor promedio del politiofeno en función del tiempo de reacción con un crecimiento lineal en todo el reactor que va desde 6.4 hasta 27.8 μm y una velocidad de crecimiento de 93.1 nm/min.

Los puntos de la Figura 3.5 representan los valores promedio del espesor en las cinco regiones del reactor para cada tiempo de reacción. La gráfica indica que el espesor de las películas de politiofeno creció linealmente, de 6.2 hasta 27.8 μm , con tiempo de reacción de 60 a 300 minutos. La velocidad de crecimiento promedio de las películas es de 93.2 nm/min.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

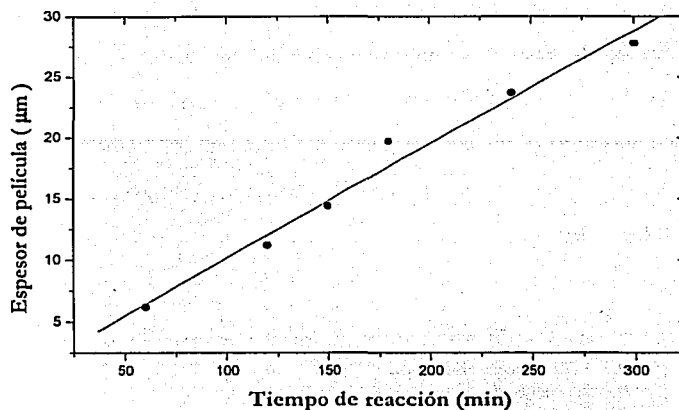


Figura 3.5 Espesor promedio de la película de PTh en función del tiempo de reacción.

La velocidad de polimerización depende sobre todo de la naturaleza del monómero y de las condiciones de procesamiento, tales como: velocidad de flujo del monómero, presión, potencia, frecuencia, distancia entre electrodos y geometría del reactor [10-12].

Se puede notar que la tendencia de crecimiento de las películas es lineal y coinciden con lo reportado en la literatura [13-16]. Al analizar los datos de la Tabla 3.1 se puede distinguir que en la zona activa se tiene un crecimiento mayor que en la zona aterrizada. Esto puede deberse a que en esta región hay más choques entre partículas y esto hace que se tenga la energía necesaria para llevar a cabo la formación de enlaces, lo cual propicia que se tenga una velocidad de crecimiento superior. Por otro lado, en los electrodos se tiene un crecimiento más lento debido a una menor cantidad de choques entre partículas por el intenso campo eléctrico, lo cual propicia el rompimiento de algunos enlaces y una formación más lenta de polímero. Esto ocasiona que no se tenga una reacción uniforme y que la cantidad de partículas cargadas y enlaces no sea del todo homogéneo.

3.4.2 Análisis de espectroscopía infrarroja

La espectroscopía infrarroja tiene una gran aplicación en el análisis cualitativo y cuantitativo. Su principal utilización a sido la identificación de compuestos orgánicos, que por lo general presentan espectros complejos en el infrarrojo medio (con un intervalo de números de onda de 4,000 a 200 cm^{-1}) con numerosos máximos y mínimos que resultan útiles al efectuar comparaciones. En este trabajo se hace uso de estas comparaciones usando espectros con longitud de onda de 4,000 a 400 cm^{-1} , tomando como base los picos más representativos de este intervalo.

A continuación se presenta un análisis de los espectros de películas de politiofeno sintetizadas por plasma de resplandor a radiofrecuencia. En el análisis se discute la presencia de los principales grupos funcionales en el politiofeno según el tiempo de reacción, esto es 60, 120, 150, 180, 240 y 300 minutos; y por cada una de las zonas de energía en las que se dividió el reactor: electrodo aterrizado, electrodo activo, zona aterrizada, zona centro y zona activa.

Las películas se desprendieron de las paredes de vidrio del reactor y del acero inoxidable de los electrodos hinchándolas con etanol, metanol y acetona. Los espectros de las películas de politiofeno se tomaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT modelo 2000.

En cada una de las figuras siguientes se muestran los espectros agrupados por tiempo de reacción y zona. En el eje de las abcisas se presenta el número de onda en cm^{-1} , mientras que en la ordenada se muestra sin escala el porcentaje de transmitancia. El objetivo de agruparlos por tiempo de reacción y posteriormente por zonas, es para estudiar los grupos funcionales en el polímero, ya que, la energía de las partículas en el medio y el tiempo de reacción influye grandemente en la estructura del polímero final. El criterio para ordenar los espectros en cada figura fue de acuerdo a la zona de menor a mayor energía y al avance del tiempo de reacción. También se tomó en cuenta la relación de intensidades en el porcentaje de transmitancia entre los picos de 2925, 1444 y 700 cm^{-1} aproximadamente. En estos picos se tienen vibraciones del grupo C-H, pero en los dos últimos se tienen picos característicos de la sustitución en el anillo de tiofeno en la posición 2α y 3β respectivamente. J. B. Lambert y E. Pretsch [13, 17-19] reportan más picos característicos de sustituciones en el anillo de tiofeno, como se puede observar en la Tabla 3.2.

Anillo	Posición de sustitución	Fase	α -CH o β -anillo			
			(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})	(cm^{-1})
Furano	2-	CHCl_3	~925	~884	835-780	
	2-	Líquido	960-912	890-875		780-725
	2-	Sólido	955-906	887-860	821-793	750-723
Tiofeno	3-	Líquido		885-890	741	
	2-	CHCl_3	~925	~853	843-803	
	3-	Líquido				755
	2-	Sólido	1535-1515		1590-1350	1590-1200
Pirrol	3-	Sólido	935-700		810-650	
	5-	Sólido				530-430
	2-	Sólido			774-740	~755

Tabla 3.2 Substituciones características de enlaces α -CH o β -anillo de Furano, Tiofeno y Pirrol.

La vibración de estiramiento de anillos ocurre generalmente entre la región de 1600 y 1300 cm^{-1} . La absorción implica estiramiento y contracción de todos los enlaces en el anillo e interactúa entre estos modos de estiramiento. El mecanismo de enlace y la intensidad relativa depende del tipo de sustitución y de la naturaleza del o los sustituyentes. En la vibración de estiramiento de anillos de cinco miembros se tienen diferentes sustituciones dependiendo de la simetría. Las absorciones posibles son en 1611, 1657, 1658, 1686, 1488, 1440, 1050, 830, 750 y 700 cm^{-1} [13, 17, 20].

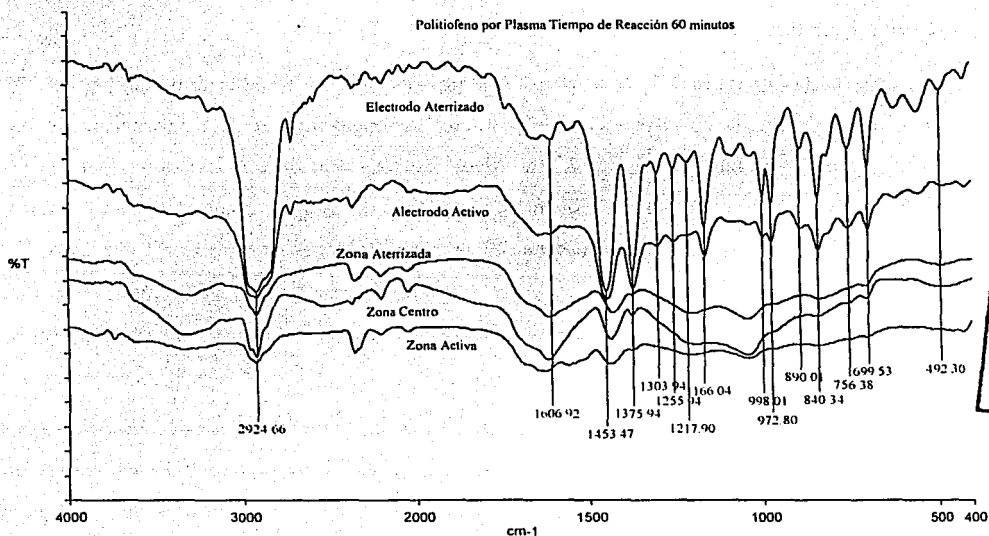
3.4.2.1 Análisis de espectros infrarrojo por tiempo de reacción

Tiempo de reacción 60 minutos

En los cinco espectros de la Figura 3.6 se identifican algunas frecuencias de grupo. Los cinco espectros presentan un máximo con respecto al porcentaje de transmitancia en 2925 cm^{-1} que corresponde a una vibración de tensión asimétrica C-H (absorción fuerte) y por lo general indica la presencia de uno o más grupos alcanos. Los dos picos alrededor de 1453 y 1376 cm^{-1} son también frecuencias de grupo características de enlaces C-H que resultan de las vibraciones de flexión de la molécula. Los picos en 1256, 1218 y 1166 cm^{-1} se encuentran los grupos con vibraciones en el

esqueleto C-C. Siguiendo los espectros se tienen los picos en 998 y 972 cm^{-1} que corresponden al grupo =CH con vibración de flexión fuera del plano, presentándose como picos intensos característicos. Esta tendencia se observa más marcada en el electrodo aterrizado y ligera en el electrodo activo. En las otras zonas aparece como un hombro pequeño. Los picos que aparecen en el intervalo 890 y 840 cm^{-1} se relacionan con la presencia de grupos C-H, el primero corresponde a la torsión C-H fuera del plano substituido asimétricamente y el segundo a una flexión C-H fuera del plano. Los picos que se encuentran en el intervalo de 756 y 699 cm^{-1} indican que hay grupos C-S y $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$. Por último se encuentra un pico no muy intenso en 492 cm^{-1} que indica enlaces S-S. Este tipo de enlaces se puede encontrar entre 535 y 420 cm^{-1} de absorción.

Al conjuntar los grupos principales en los espectros y compararlos con un espectro característico de tiofeno y bitiofeno, se puede afirmar que los polímeros sintetizados son politiofeno y derivados de él. Cabe mencionar que algunos intervalos de número de onda coinciden con algunas regiones del espectro del 2-metiltiofeno.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.6 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma a 60 minutos de tiempo de reacción.

En la literatura se han reportado los picos característicos del tiofeno y las substituciones posibles en el anillo [17-22], y al compararlos con el espectro anterior se observa que los compuestos tienen

segmentos alifáticos y aromáticos. La absorción más intensa en todas las zonas se presenta a 2925 cm^{-1} , con hombros a los lados que es indicio de grupos C-H alifáticos. Generalmente, los compuestos heterocíclicos como el tiofeno presentan una banda con vibración de estiramiento del C=C cercana a 1610 cm^{-1} , en el politiofeno se presenta en 1607 cm^{-1} . El grupo de bandas en 1444 , 1376 , 1304 , 1256 y 1218 cm^{-1} indican que se tienen sustituciones en la posición -2α debido al estiramiento del anillo de tiofeno. Las bandas en 756 y 700 cm^{-1} son características de sustituciones en el anillo de tiofeno en la posición -3β por la deformación fuera del plano del grupo C-H.

Se tiene una mayor concentración de enlaces C-H, C=C, C-S y $\text{CH}_2\text{-S-CH}_2$ en el electrodo aterrizado, seguido del activo. Esto puede ser debido a que en el primero se tiene la energía necesaria para unir con facilidad a los compuestos, sin embargo en el activo se tiene un exceso de energía que ocasiona que se rompan enlaces y los fragmentos se recombinen entre sí. Una deducción similar se puede efectuar en las otras zonas del reactor, esto es, aterrizada, centro y activa.

Tiempo de reacción 120 minutos

Los cinco espectros de la Figura 3.7 corresponden al politiofeno por plasma con tiempo de reacción de 120 minutos. La banda de absorción a 2923 cm^{-1} corresponde a una vibración de tensión asimétrica del grupo C-H. El pico en 1617 cm^{-1} sigue la vibración de tensión del grupo C=C. Los picos en 1438 , 1207 , 1045 y 825 cm^{-1} , indican la presencia de grupos alcanos C-H y el último se refiere a grupos C-H pero en anillos aromáticos. El pico en 702 cm^{-1} es debido a los grupos C-S. Se observa una formación de picos en la zona centro y electrodo aterrizado a 492 cm^{-1} , lo cual indica enlaces S-S, que puede deberse a la descomposición del anillo de tiofeno y al reacomodo de los átomos de azufre.

Las absorciones sugieren la presencia del 2-metiltiofeno y 2-etiltiofeno en las cadenas del politiofeno. El conjunto de espectros en la Figura 3.7 presenta picos muy unidos en 2924 cm^{-1} que indican absorción de grupos alifáticos y aromáticos característicos del tiofeno. Las bandas que se encuentran en 1438 y 1207 cm^{-1} sugieren deformación fuera del plano de C-H con monosustitución en el anillo de tiofeno en la posición -2α . El pico en 702 cm^{-1} sugiere sustitución del anillo de tiofeno en la posición -3β .

Como se puede observar en la Figura 3.7, nuevamente sucede que conforme el monómero se acerca a la zona más energética del reactor se tiene más rompimiento de enlaces C-H, C=C y C-S, lo que provoca una recombinación de las moléculas y heterogeneidad de los polímeros en el reactor.

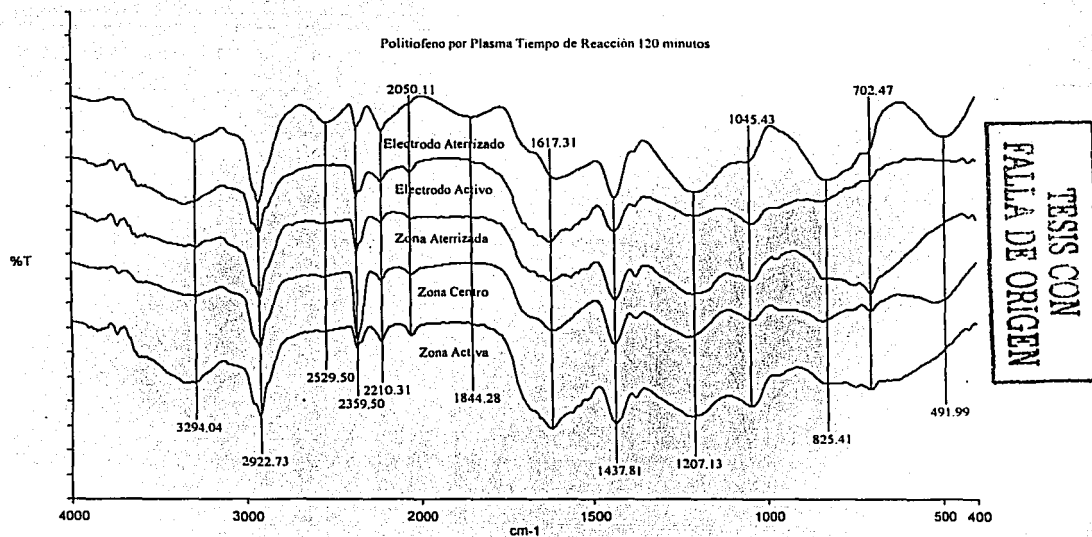


Figura 3.7 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma a 120 minutos de tiempo de reacción.

Tiempo de reacción 150 minutos

Los espectros infrarrojo de la Figura 3.8 fueron tomados del politiofeno sintetizado por plasma a 150 minutos de tiempo de reacción. Los cinco espectros presentan picos en las posiciones 2921, 1438 y 1375 cm^{-1} que corresponden a la vibración de tensión del enlace C-H que indican la presencia de uno o más grupos alcanos. El pico que se encuentra en 1707 cm^{-1} indica la presencia de grupos C=C con un pico adicional en 845 cm^{-1} . La absorción en 1221 cm^{-1} indica la presencia de enlaces sencillos C-C. Las absorciones que se encuentran en 748 y 699 cm^{-1} pueden ser por los enlaces C-S y finalmente el pico que se encuentra en la zona activa, alrededor de 471 cm^{-1} , corresponde a los enlaces S-S.

Todas la absorciones indican compuestos derivados del tiofeno, como pueden ser politiofeno con fragmentos de anillos de tiofeno que se rompieron durante la reacción.

La Figura 3.8 muestra dos de las sustituciones posibles en el anillo de tiofeno. En el intervalo 1438 a 1220 cm^{-1} se observa un grupo de bandas debido al estiramiento del anillo de tiofeno, con sustituciones en la posición -2α . En las absorciones que van desde 845 hasta 699 cm^{-1} se tienen un conjunto típico de bandas del tiofeno, con sustituciones del anillo de tiofeno en la posición -3β ocasionado por una deformación del anillo de tiofeno fuera del plano del grupo C-H.

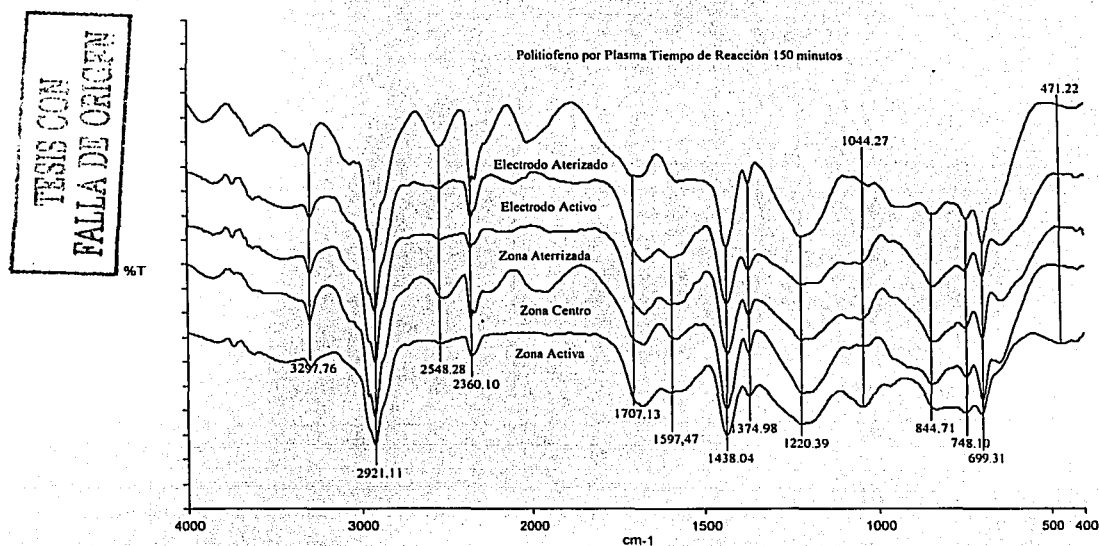
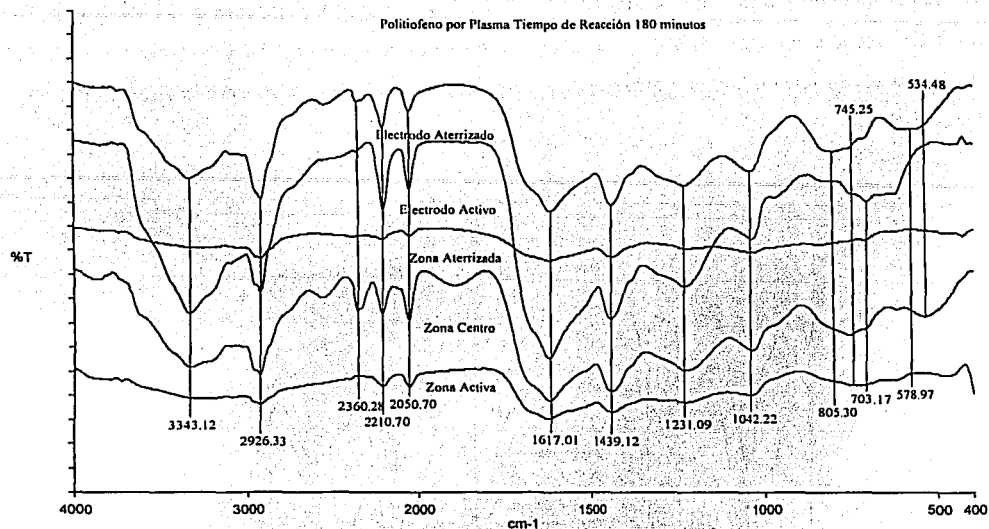


Figura 3.8. Espectros IR de PTh sintetizado por plasma a 150 minutos de tiempo de reacción.

Tiempo de reacción 180 minutos

Los espectros infrarrojo de la Figura 3.9 fueron tomados del politiofeno sintetizado por plasma a 180 minutos de tiempo de reacción. Las absorciones que se encuentran en 2921 , 1439 y 1042 cm^{-1} indican la tensión de grupos metilo. Los dos primeros indican la presencia de grupos alifáticos y el último de aromáticos. En 1617 cm^{-1} se tiene un pico que indica enlaces C=C. Las absorciones, tanto en los electrodos como en la zona centro a 1231 cm^{-1} , puede ser debido a compuestos de azufre con picos adicionales en la región de 1430 - 1350 cm^{-1} . Los picos que se encuentran en 745 y 703 cm^{-1} pueden ser por los enlaces C-S. Finalmente, la absorción en la zona centro a 534 cm^{-1} sugiere que se tienen enlaces S-S en esta zona del reactor.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Figura 3.9 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma a 180 minutos de tiempo de reacción.

Los picos que se encuentran en el intervalo de 1617 a 1231 cm^{-1} son debido al estiramiento del anillo de tiofeno con sustituciones en la posición -2α . El grupo de bandas de absorción que se encuentran en 805 hasta 703 cm^{-1} indican sustituciones del anillo de tiofeno en la posición -3β debido a una deformación fuera del plano de C-H. Como se observó en las figuras anteriores no se encontró una gran absorción en el intervalo de 535 hasta 430 cm^{-1} . Esto puede ser ocasionado por las condiciones de operación, ya que no se alcanzó la suficiente energía y equilibrio energético como para crear los enlaces S-S y completar el octeto del azufre. Pero se puede observar también que en la zona centro sí se tiene la energía necesaria para tener dichos enlaces y una sustitución en el anillo de tiofeno en la posición $-5\alpha'$, causada por la deformación del anillo de tiofeno fuera del plano [17-22].

Tiempo de reacción 240 minutos

Los espectros de la Figura 3.10 corresponden al politiofeno por plasma con tiempo de reacción de 240 minutos. El pico que sobresale más se presenta en el intervalo 2920 cm^{-1} e indica que se tienen grupos metilo C-H con absorciones en 1374 y 1045 cm^{-1} . En los picos a 1683 y 1583 cm^{-1} hay enlaces de grupos C=C. En el último se da una vibración de tensión con un pico adicional en 829 cm^{-1} , en el

primero se obtiene un doble enlace aislado de $C=C$. Los picos en el intervalo de 1223 y 1079 cm^{-1} corresponden a enlaces sencillos $C-C$. Los picos que se encuentran en 751 y 701 cm^{-1} son de enlaces $C-S$. Finalmente, el pico en la zona aterrizada y zona centro a 475 cm^{-1} , sugiere la presencia de grupos con enlace $S-S$.

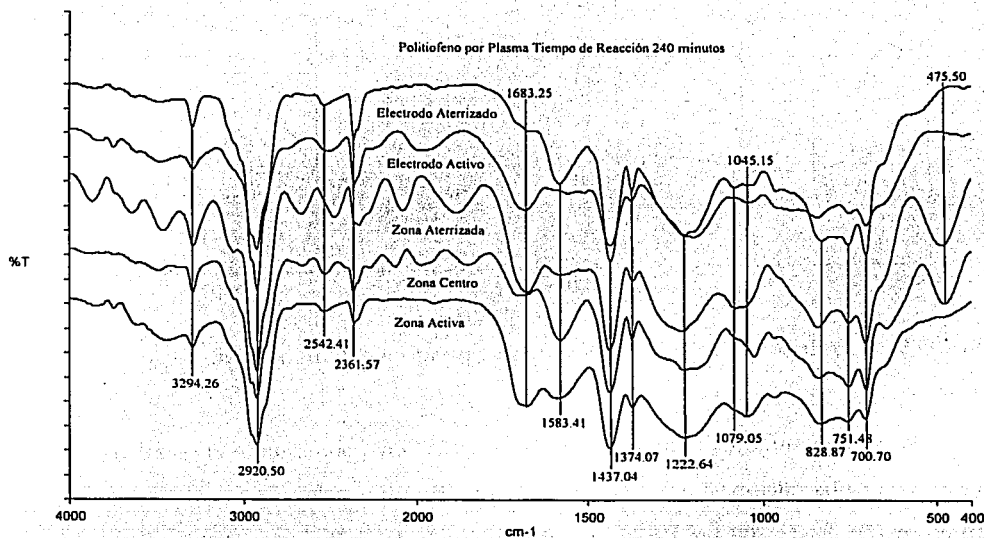


Figura 3.10 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma a 240 minutos tiempo de reacción.

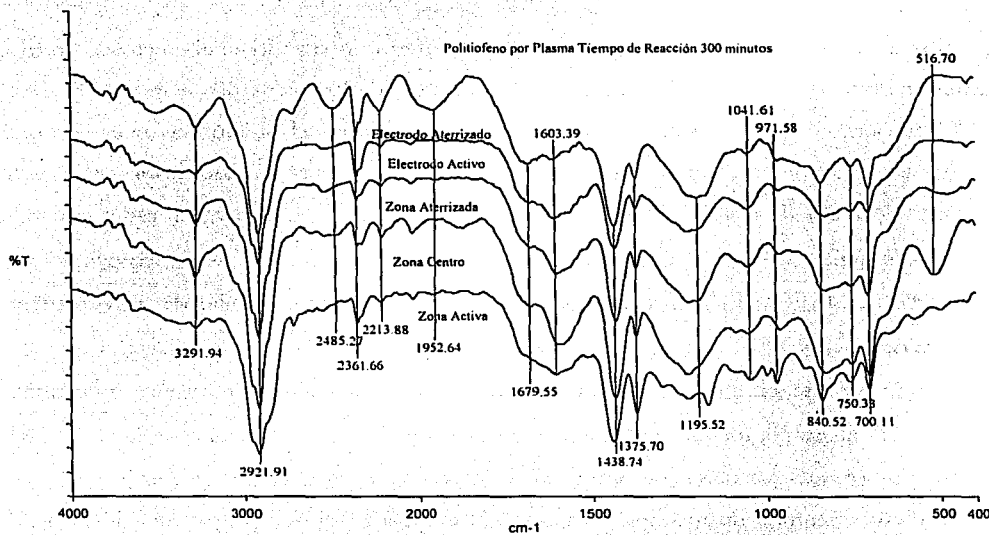
Los picos que se encuentran en 1583 hasta 1223 cm^{-1} indican sustituciones en el anillo de tiofeno en la posición -2α , debido al estiramiento del anillo. Las absorciones en 829, 751 y 701 cm^{-1} son bandas con una deformación fuera del plano de $C-H$ y sustituciones en la posición -3β del anillo de tiofeno. La absorción en la zona aterrizada y centro es indicio de una sustitución del anillo de tiofeno en la posición $-5\alpha'$ causada por deformación del anillo fuera del plano. Finalmente, las absorciones sugieren compuesto derivados del politiofeno, tal como 2-metiltiofeno en las cadenas.

En las regiones menos energéticas, se forma una mayor cantidad de enlaces $C-H$, $C=C$ y $S-S$. Se observa que conforme avanza el tiempo de reacción, se tiene una mayor unión de enlaces $C-H$, $C=C$ y $S-S$. Se nota un incremento en las longitudes de onda, en el enlace $S-S$, el cual no se había presentado ha excepción del electrodo aterrizado a los 120 minutos de tiempo de reacción.

Tiempo de reacción 300 minutos

Los espectros de la Figura 3.11 corresponden al politiofeno sintetizado a 300 minutos para cada una de las diferentes zonas del reactor. Los grupos metilo C-H se encuentran en las posiciones 2922, 1376 y 1042 cm^{-1} . En 1680 y en 1604 cm^{-1} se tiene la presencia de grupos alqueno C=C. El enlace sencillo del grupo C-C se encuentra en 1196 cm^{-1} . En 972 cm^{-1} se encuentran grupos trans -CH=CH- o de grupos olefinicos C-H. El anillo aromático adyacente se encuentra en 841 cm^{-1} con grupos C-H. Los picos en 750 y 701 cm^{-1} sugieren la presencia de enlace de grupos C-S. Finalmente, el pico en 517 cm^{-1} sugiere enlaces S-S.

Las absorciones sugieren la presencia del 2-metiltiofeno y el 2-etiltiofeno en las cadenas del polímero. Esto indica rompimiento de algunos anillos de tiofeno debido al tiempo de exposición al plasma.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

Figura 3.11 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma a 300 minutos de tiempo de reacción.

Las absorciones que van desde 1604 hasta 1196 cm^{-1} sugieren sustituciones en el anillo de tiofeno en la posición -2α , causadas por el estiramiento del anillo. Los dos picos en 750 y 700 cm^{-1} son debido a la deformación fuera del plano del grupo C-H, propiciando así sustituciones en el anillo de tiofeno en la posición -3β . Nuevamente se observa una sustitución del anillo de tiofeno en la

posición $-5\alpha'$ que se da solamente en la zona aterrizada y centro, y que puede ser ocasionado por la parte activa del azufre, llenando así sus orbitales libres.

3.4.2.2 Análisis de espectros infrarrojo en las diferentes zonas del reactor

A continuación se presenta el análisis por zonas de los polímeros sintetizados. Una de las causas por las que se pretende ver a los espectros infrarrojos por zonas, es para estudiar que tanto afecta el tiempo de reacción en cada una de las zonas, la evolución de los grupos funcionales y la zona que más ventajas tiene en base a la capacidad de transporte de cargas eléctricas por parte del polímero.

Electrodo aterrizado

Los espectros de la Figura 3.12 fueron tomados del politiofeno sintetizado en el electrodo aterrizado a diferentes tiempos de reacción. Al comparar la intensidad de los picos más característicos de la Figura 3.12 se observó que son similares a compuestos derivados del politiofeno tales como el 2-metiltiofeno y 2-etiltiofeno. También se puede observar que existen absorciones que revelan sustituciones del anillo de tiofeno. En el intervalo 1607 a 1218 cm^{-1} se encuentran picos que indican estiramiento del anillo de tiofeno con sustituciones en la posición -2α . Las absorciones que se observan en 840 hasta 700 cm^{-1} son ocasionadas por la deformación del anillo de tiofeno fuera del plano, llevándose a cabo sustituciones en la posición -3β . En los tiempos de reacción de 60, 120, 180 y 240 minutos se tienen absorciones variables a 492 cm^{-1} indicando la deformación del anillo de tiofeno fuera del plano sugiriendo sustitución en la posición $-5\alpha'$. Para que se lleve a cabo un enlace entre dos átomos, es necesario tener partículas con energía igual o superior a la energía de enlace y en dichos tiempos de reacción se alcanzó la energía de enlace para poder llevar a cabo la sustitución en la posición indicada.

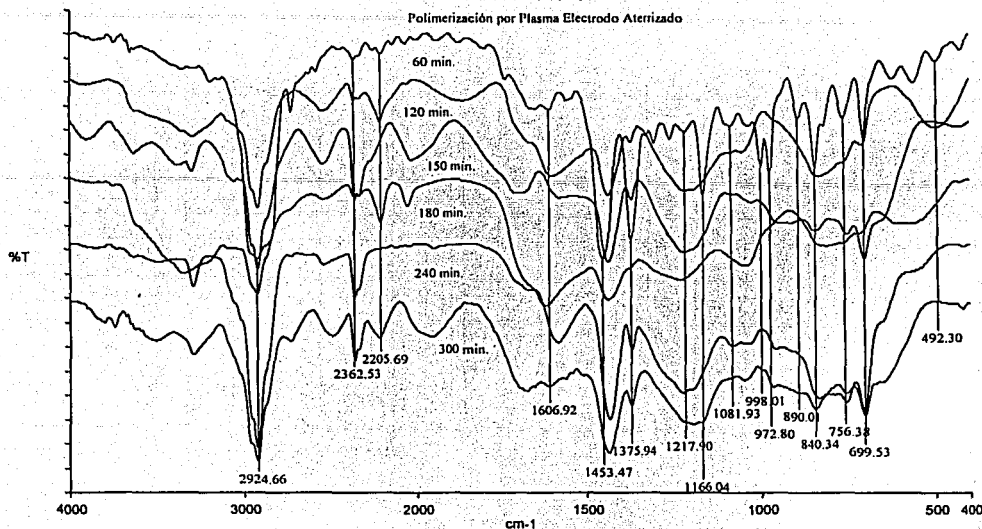


Figura 3.12 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma en el electrodo aterrizado a diferentes tiempos de reacción.

Electrodo activo

En la Figura 3.13 se observan espectros de politiofeno sintetizado por plasma en el electrodo activo a diferentes tiempos de reacción. Algunos de estos picos coinciden con compuestos derivados del politiofeno, en este caso con el espectro del 2-metiltiofeno. La Figura 3.13 muestra las sustituciones características del tiofeno, las absorciones en el intervalo 1607 a 1224 cm^{-1} son debido al estiramiento del anillo de tiofeno teniendo una sustitución -2α . El grupo de picos que se encuentran en 840 , 756 y 701 cm^{-1} sugieren sustituciones en el anillo de tiofeno en la posición -3β .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

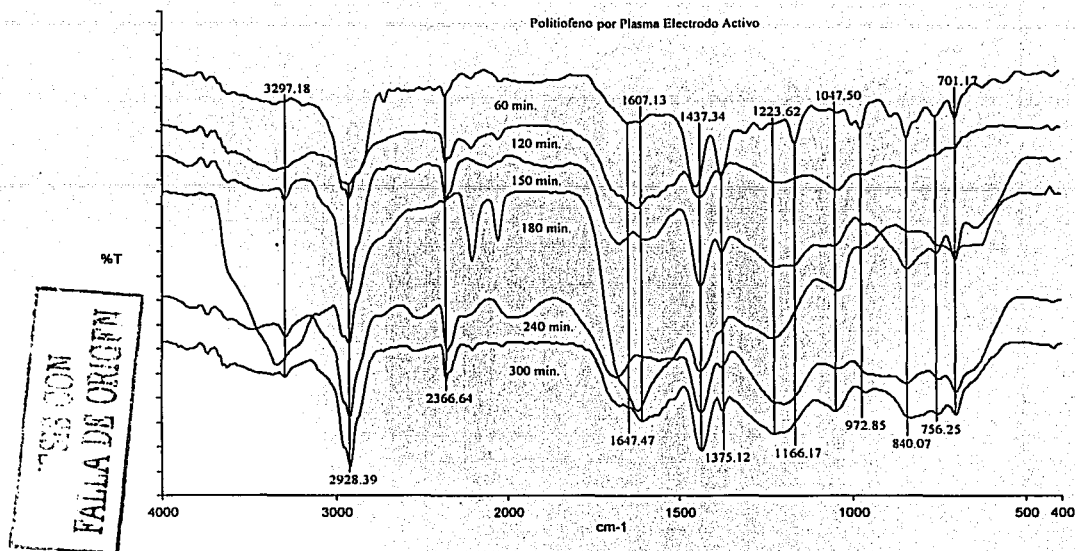


Figura 3.13 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma en el electrodo activo a diferentes tiempos de reacción.

Zona aterrizada

La Figura 3.14 muestra las absorciones de los espectros infrarrojo del politiofeno sintetizado por plasma en la zona aterrizada a diferentes tiempos de reacción. Los picos que se encuentran entre 1614 y 1221 cm^{-1} sugieren sustituciones en el anillo de tiofeno en la posición -2α debido al estiramiento del anillo. Los tres pequeños picos que se encuentran en algunos tiempos de reacción a 829 , 749 y 703 cm^{-1} indican una deformación fuera del plano del anillo de tiofeno ocasionando sustituciones en la posición -3β . Como se puede observar no se tiene sustitución en la posición $-5\alpha'$, en todos los tiempos de reacción, sino nada más a los 240 minutos de reacción, lo cual sugiere que las condiciones de procesamiento a este tiempo fueron suficientes para alcanzar tres de las sustituciones posibles.

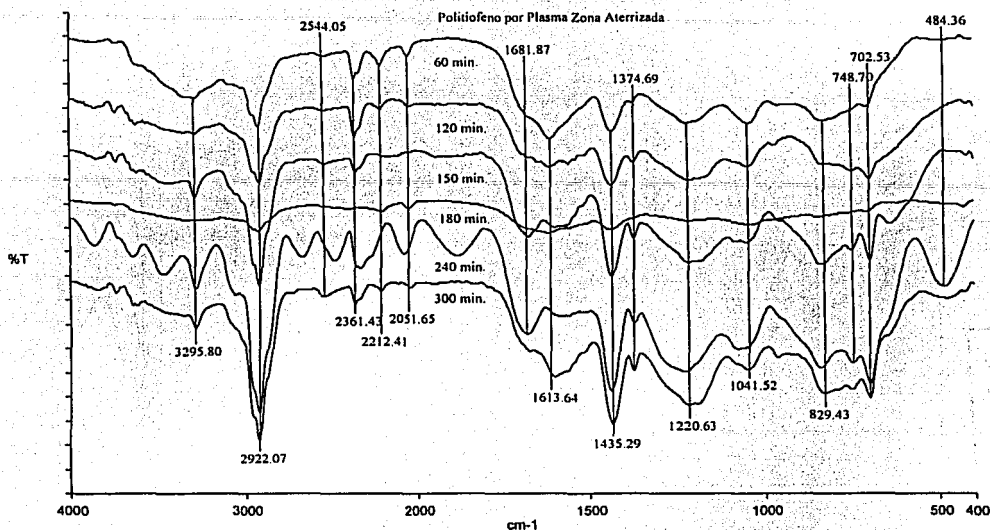


Figura 3.14 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma en la zona aterrizada a diferentes tiempos de reacción.

PAGES 001
 FALLA DE ORIGEN

Zona centro

Espectros infrarrojo de politiófeno sintetizado por plasma en la zona centro a diferentes tiempos de reacción son observados en la Figura 3.15. El anillo de tiofeno presenta tres de las sustituciones posibles. El grupo de bandas de absorción en el intervalo de 1619 a 1226 cm^{-1} son debido al estiramiento del anillo de tiofeno, llevándose a cabo sustituciones del anillo en la posición -2α . Los pequeños picos que se encuentran en algunos tiempos de reacción a 828, 752 y 701 cm^{-1} son ocasionados por sustituciones en el anillo en la posición -3β debido a la deformación del anillo fuera del plano. A 240 minutos de reacción, se observa un pico a 488 cm^{-1} que indica sustituciones en el anillo de tiofeno en la posición $-5\alpha'$, ocasionada por la deformación del anillo fuera del plano.

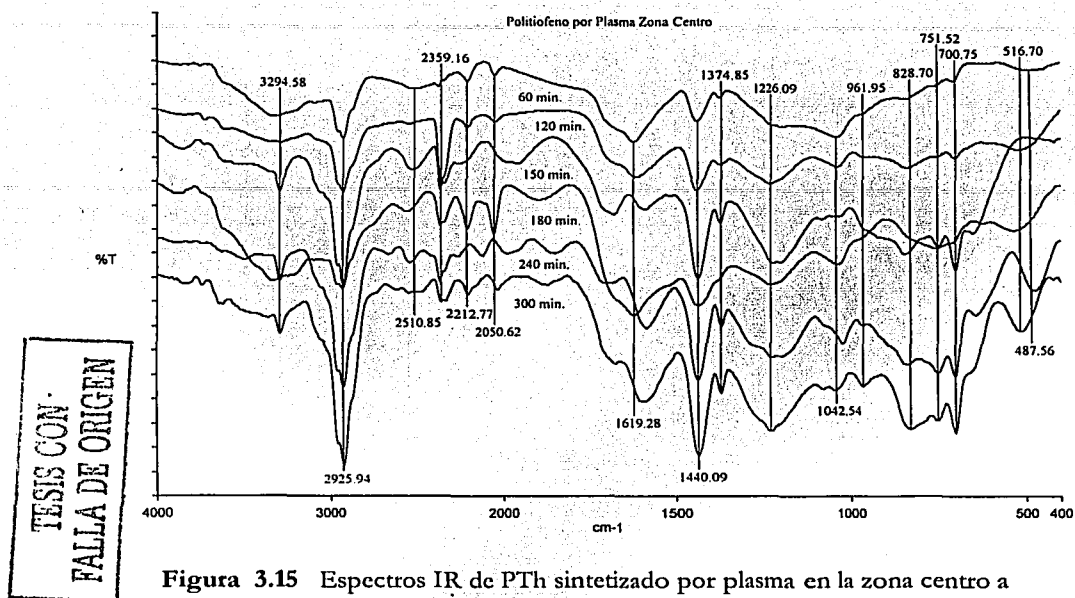
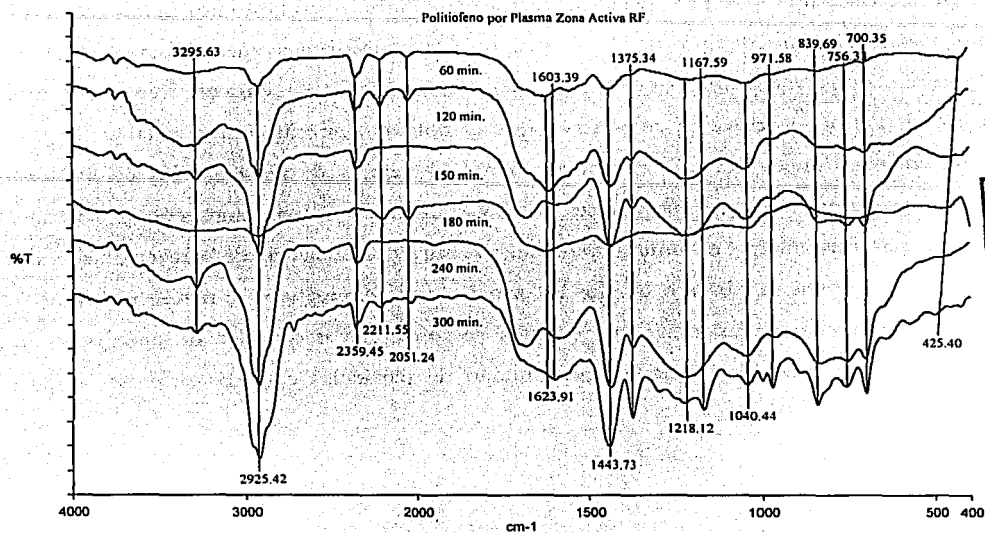


Figura 3.15 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma en la zona centro a diferentes tiempos de reacción.

Zona activa

En la Figura 3.16 se muestran los espectros infrarrojo de politiofeno sintetizado por plasma en la zona activa a diferentes tiempos de reacción. Al observar la Figura 3.16 se deduce que se llevan a cabo algunas sustituciones en el anillo de tiofeno. Las bandas de absorción que van desde 1624 cm^{-1} hasta 1218 cm^{-1} son debido al estiramiento del anillo de tiofeno ocasionando sustituciones en la posición -2α del anillo. Los tres pequeños picos que se encuentran en 840, 756 y 700 cm^{-1} a 120, 150, 240 y 300 minutos de reacción son indicio de que se llevan a cabo sustituciones del anillo de tiofeno en la posición -3β , las cuales son debido a la deformación fuera del plano del anillo de tiofeno de C-H. También como lo indica la Figura 3.16, a los 60, 120, 150 y 300 minutos de reacción hay un pequeño pico en 425 cm^{-1} que sugiere la deformación del anillo de tiofeno fuera del plano, llevándose a cabo sustituciones del anillo aromático de tiofeno en la posición $-5\alpha'$. Todas las absorciones sugieren la presencia de segmentos con metiltiofeno en las cadenas del polímero debido a la alta energía que se tiene en la zona activa.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Figura 3.16 Espectros IR de PTh sintetizado por plasma en la zona activa a diferentes tiempos de reacción.

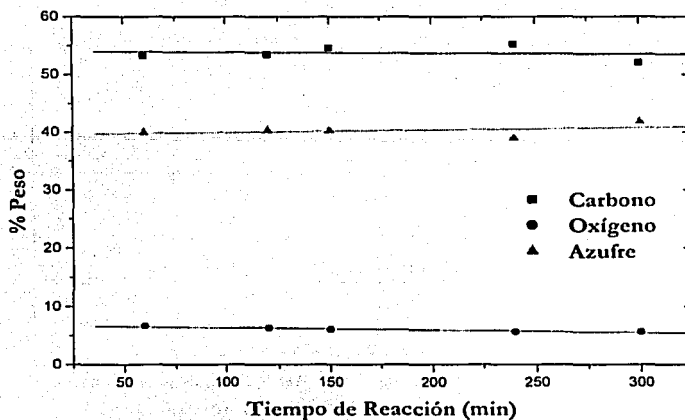
Los espectros infrarrojo dan una gran cantidad de información sobre los detalles estructurales de los compuestos orgánicos. La espectroscopía en el infrarrojo permite la localización e identificación de grupos funcionales, ya que muestra absorciones específicas y características. Se sabe que los movimientos de vibración de una molécula dependen de dos cosas: primero de la masa de los átomos que forman los enlaces y segundo de la energía de enlace. Por lo que una de las ventajas del tiofeno es su estabilidad debida al grado de aromaticidad del anillo, lo cual reditúa en que se necesite una mayor cantidad de energía para romper los enlaces del anillo. Rakoff y Wingrove [1-2] dicen: "al deslocalizar una carga generalmente se produce una configuración electrónica más estable". La energía de resonancia es muy grande cuando las formas contribuyentes tienen las mismas características estructurales. En el caso contrario, si las formas contribuyentes tienen características muy diferentes, la energía de resonancia del híbrido será muy pequeña. La diferencia entre la estabilidad de la más estable de las formas contribuyentes y la estabilidad real de la molécula se conoce como *energía de resonancia* [1-2]. Para el tiofeno la energía de resonancia es de 28 Kcal/mol [23], esto da una idea de la energía necesaria para formar un polímero.

Lo anterior nos lleva al motivo por el cual se analizaron los infrarrojos tanto por tiempo de reacción como por zonas. Al agruparlos por tiempo se encontró que conforme avanza el tiempo de reacción se adquiere la energía necesaria para llevar a cabo la formación de enlaces. Pero conforme se incrementa el tiempo de reacción se observa que el polímero se entrecruza cada vez más y se recombina entre sí. Puede ser que conforme avanza el tiempo de reacción, los electrodos que suministran la energía necesaria para llevar a cabo la reacción se van impregnando de agentes químicos, lo cual ocasiona que el suministro de energía caiga y la eficiencia de la reacción se reduzca. En el análisis por zonas se observó que en las zonas menos energéticas se tienen reacciones más homogéneas. Sin embargo, las zonas que cuentan con una mayor cantidad de energía se tienen polímeros más entrecruzados y una mayor cantidad de partículas cargadas dispersas y que no reaccionan.

3.4.3 Análisis elemental

Los elementos principales sobre los cuales se realizó el análisis de politiofeno fueron carbono, azufre y oxígeno. Los dos primeros son elementos primordiales del tiofeno, sin embargo, el oxígeno está presente debido a que los compuestos heterocíclicos se oxidan con gran facilidad por la presencia de aire. En la Figura 3.17 se muestra la composición en peso del politiofeno en función del tiempo de reacción, los elementos presentan tendencia aproximadamente lineal, donde el carbono y oxígeno son ligeramente descendentes y el azufre ascendente. El porcentaje en peso del carbono varía entre 52 y 58%, el del azufre se encuentra en el intervalo de 32 y 42%, y el porcentaje de oxígeno varía entre 5 y 8%.

Se puede observar en la Figura 3.17 como se pierde oxígeno conforme avanza el tiempo de reacción de un 8% a 60 minutos disminuye a un 5% a 300 minutos, ocasionado por la energía que se tiene en el sistema. El oxígeno está presente en el polímero posiblemente ocasionado por oxidación superficial de la película. Mientras que el carbono se mantiene casi sin pérdidas, presentando un decrecimiento significativo a los 300 minutos de reacción con una porcentaje del 52%. Por otro lado, la pérdida de azufre se reduce conforme avanza el tiempo de reacción, conservándose cada vez más el azufre. Se puede decir que al tener un mayor tiempo de reacción hay menor cantidad de partículas dispersas en el sistema debido a la gran cantidad de energía que se tiene en el medio.



TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Figura 3.17 Porcentaje en peso del PTh a diferentes tiempos de reacción en el reactor.

La relación atómica de los elementos presentan variación según su composición. La Figura 3.18 muestra la relación atómica de los elementos del politiofeno en función del tiempo de reacción. Se observa tendencia aproximadamente lineal, en el C/S que es ligeramente descendente, con una relación promedio de C/S de 3.7. Esto puede ser originado por la estabilidad que presenta el anillo de tiofeno. Por lo que la proporción de azufre no se ve afectada por el tiempo de reacción. La relación ideal para el politiofeno sería 4 a 1, debido a que existen 4 átomos de carbono por cada átomo de azufre en la molécula de tiofeno.

La relación C/O es ascendente con un valor promedio de 11.5, que como se puede observar, sí se ve afectado conforme avanza el tiempo de reacción. Se supone que la presencia de oxígeno es ocasionada por la oxidación del tiofeno, ya que se oxida al contacto con la atmósfera.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

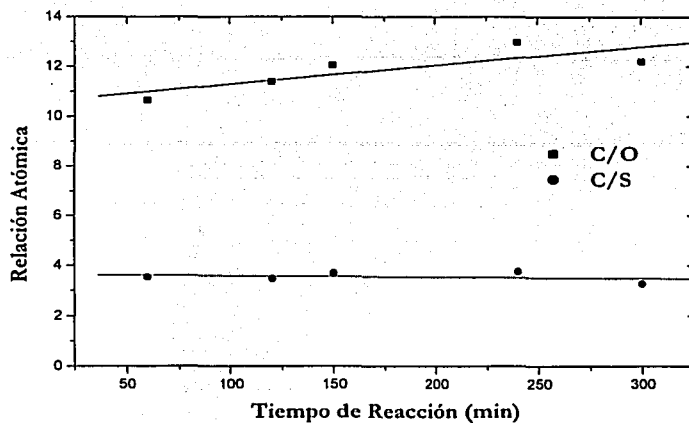


Figura 3.18 Relación atómica del PTh a diferentes tiempos de reacción en el reactor.

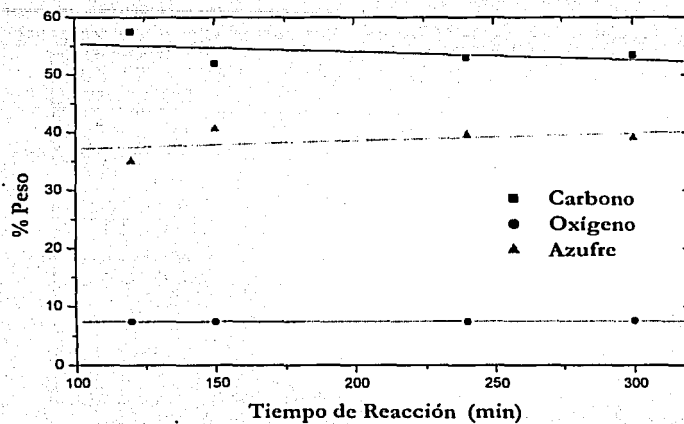
3.4.4 Análisis elemental de película de politiofeno calentada

Al realizar las mediciones de conductividad la muestra de politiofeno se calentó hasta aproximadamente 110 °C. A dicha muestra se le realizó análisis elemental para observar el cambio en las proporciones de los elementos. La Figura 3.19 muestra el porcentaje en peso que se obtuvo para el carbono, el cual va desde 52 hasta 58%, oxígeno del 7.4 a 7.6% y azufre que parte del 17 % hasta 21%.

En la Figura 3.19 hay un decrecimiento lineal en el carbono, el oxígeno crece ligeramente y el azufre se mantiene constante. Es posible que este comportamiento sea por el reacomodo de partículas al calentar el politiofeno.

La Figura 3.20 muestra la relación atómica del politiofeno en función del tiempo de reacción. Como se puede observar, se tiene tendencia aproximadamente lineal en las composiciones. Ambas relaciones son descendentes, con una relación promedio de C/S de 3.73, la cual no se ve tan afectada en una posible pérdida de azufre. Se mantiene constante la relación para el politiofeno de 4 átomos de carbono por cada átomo de azufre.

La relación promedio de C/O es de 9.61, que es afectado conforme avanza el tiempo de reacción. Al calentar el polímero existe un reacomodo de partículas, ocasionando que el politiofeno se oxide aún más.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 3.19 Porcentaje en peso de PTh calentado a diferentes tiempos de reacción.

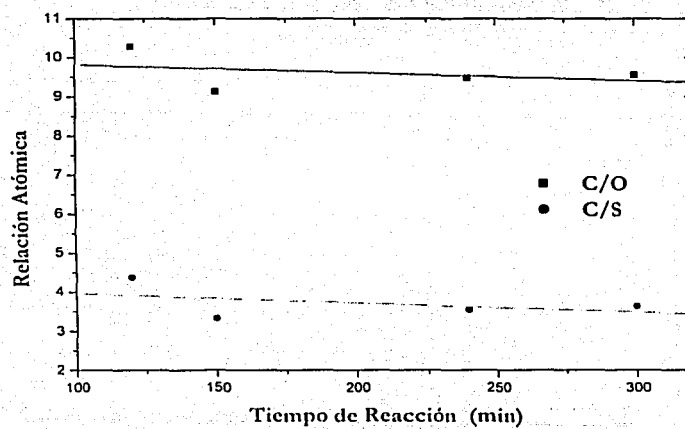
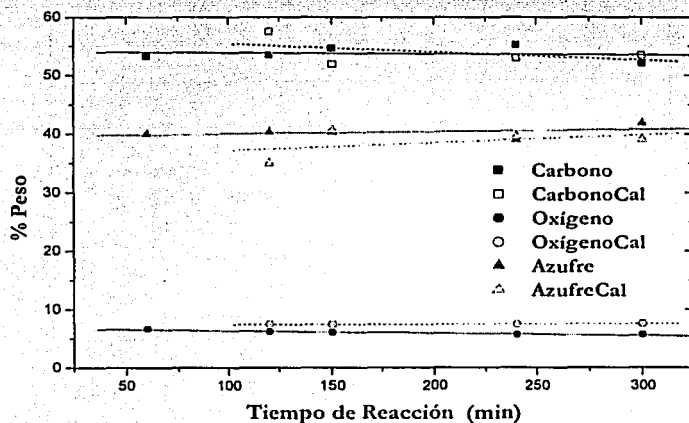


Figura 3.20 Relación atómica de PTh calentado a diferentes tiempos de reacción.

La gráfica de la Figura 3.20, muestra que la relación atómica del C/O y C/S presentan un decrecimiento lineal. Se puede tener una mejor perspectiva de lo que sucede con el calentamiento si se conjuntan ambas gráficas de polímero calentado y no calentado. Las Figuras 3.21 y 3.22 muestran el porcentaje en peso y la relación atómica respectivamente de la película de politiofeno obtenida.



Figuran 3.21 Comparación del % peso de película de PTh calentado y sin calentar a diferentes tiempos de reacción.

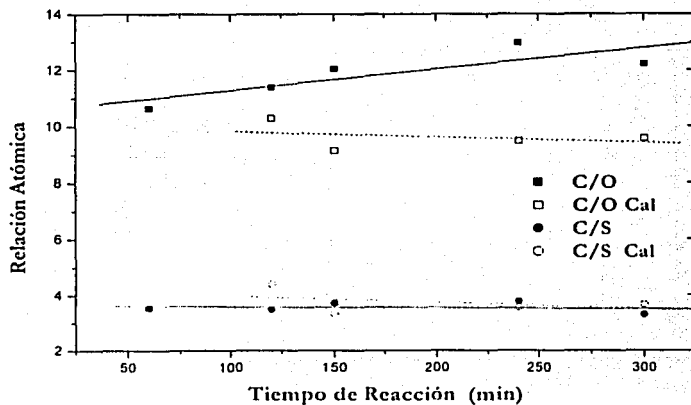


Figura 3.22 Comparación de la relación atómica de película de PTh calentado y sin calentar a diferentes tiempos de reacción.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

La Figura 3.21 destaca el aumento en el porcentaje de oxígeno y azufre que se genera al calentar la muestra. Como se a mencionado anteriormente, al suministrar energía térmica a los polímeros, se tiene un movimiento de partículas y moléculas que generan una recombinación y/o liberación de agentes químicos. Se puede observar en la pendiente del carbono que al ser calentado decrece el porcentaje en peso que se tenía.

Lo mismo sucede en la relación atómica que muestra la Figura 3.22, donde existe un considerable cambio en la relación C/O en el polímero calentado con respecto del no calentado. Al ser calentado se genera una excitación de moléculas y partículas ocasionando un reacomodo de las mismas, pero también una liberación de las partículas que no están enlazadas químicamente. Es por eso que ahora la relación C/O es lineal pero presentando un decrecimiento de cómo se comportaba sin calentar. También la relación C/S se ve afectada pero no tanto como la relación C/O que tiene un decrecimiento ligeramente lineal.

3.4.5 Morfología

Se presenta un análisis morfológico de películas de politiofeno sintetizadas por plasma. En el análisis se discute la diferencia en la morfología de películas según la zona y el tiempo de síntesis. Las micrografías se tomaron con un microscopio electrónico de barrido, marca Philips XL30. Se tomaron ampliaciones a 500x, 5000x y 10000x en cada zona. Las condiciones a las cuales se llevó a cabo la síntesis fueron similares para cada tiempo de reacción. Después de las síntesis se dejo al polímero con atmósfera de tiofeno durante aproximadamente 20 horas.

Zona aterrizada

La superficie de los polímeros de esta zona es lisa, con pequeñas rayas ocasionadas por la morfología de la superficie donde se formaron. Se presentan ligeras rugosidades, que pueden deberse al hinchamiento de las películas al momento de desprenderlas de las paredes del reactor. En las muestras de 60 minutos se observa un crecimiento por capas, que se separan cuando la película se fractura por la manipulación de las muestras como lo indica la Figura 3.23. Una excepción se presenta en las películas de 150 minutos de tiempo de reacción que presentan una morfología con base granular cuyo tamaño oscila entre 5 y 10 μm , la cual se puede observar en la Figura 3.24a. A su vez, cada gránulo parece tener una morfología también granular, como lo indica la figura 3.24b. En

esta última figura se observan pequeños aglomerados sobre la superficie distribuidos aleatoriamente, que pueden ser partículas carbonizadas de monómero, probablemente provenientes de una zona de mayor energía.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

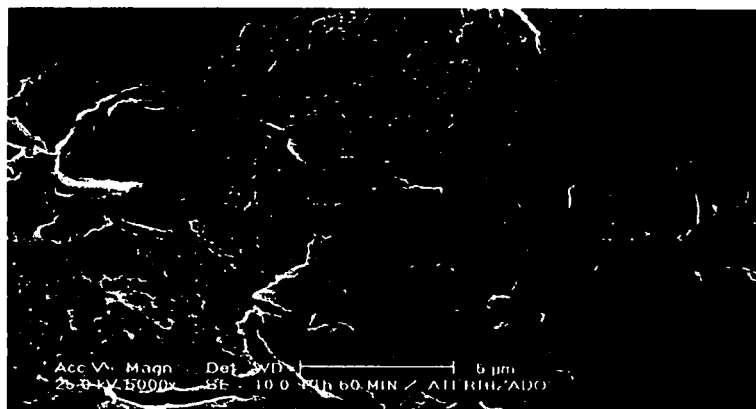
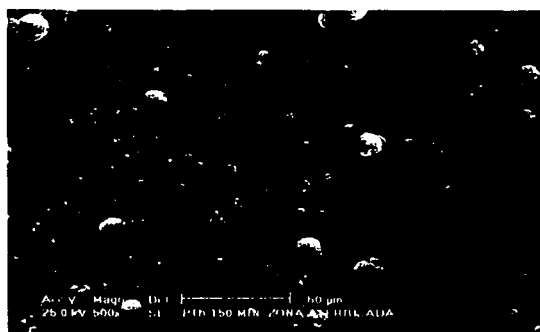
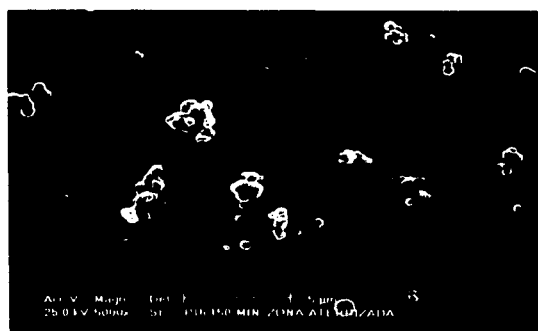


Figura 3.23 Micrografía de PTh a 60 minutos de reacción a 5000x.



(a)



(b)

Figura 3.24 Micrográficas de PTh a 150 minutos de reacción a 500x y 5000x.

Zona centro

Al igual que en la zona aterrizada, la superficie de los polímeros es lisa con algunos pliegues que se forman al desprenderlas del reactor. En los polímeros de 60 y 120 minutos se puede observar crecimiento por capas delgadas con fracturas por el hinchamiento, ver Figura 3.25a y 3.25b. Como se

muestra en la Figura 3.25b, las fracturas de la película a 120 minutos son menores que las de 60 minutos.

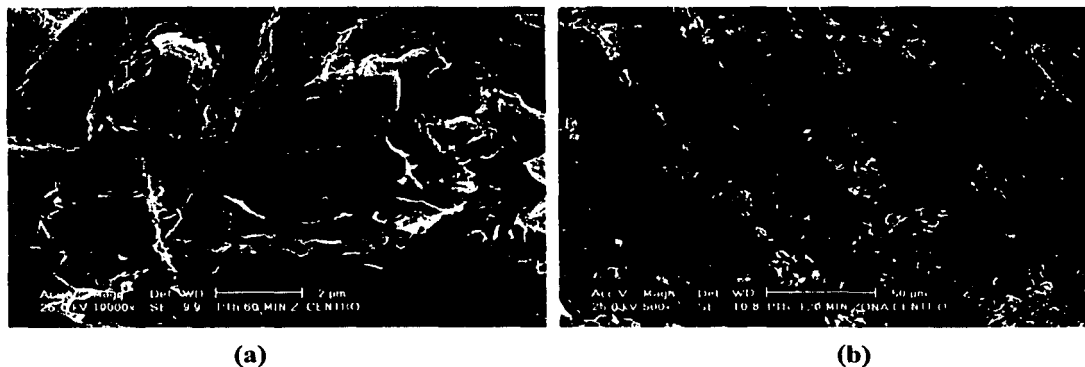


Figura 3.25 Micrografías de PTh a 60 y 120 minutos de tiempo de reacción a 10000x y 500x.

Zona activa

La morfología de las películas en esta zona también es lisa con pequeñas arrugas. A 120 y 180 minutos de tiempo de reacción se tiene crecimiento granular, el tamaño de los granúlos oscila entre 1 y 4 μm con pequeñas burbujas en gran parte de la superficie, como lo muestra la Figura 3.26a y 3.26b. En la Figura 3.26a se tiene una morfología parecida a la de la zona aterrizada a 150 minutos. Por otro lado, la Figura 3.26b muestra también un crecimiento granular en forma de un arrecife de coral. Al parecer cada granulo presenta a su vez morfología también granular, pero mucho más pequeña. Sin embargo, se encontraron porciones de película fragmentada con crecimiento por capas a 300 minutos de tiempo de síntesis, como se ve en la Figura 3.27. Esto parece confirmar que en algunas regiones el crecimiento de los polímeros es por capas.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

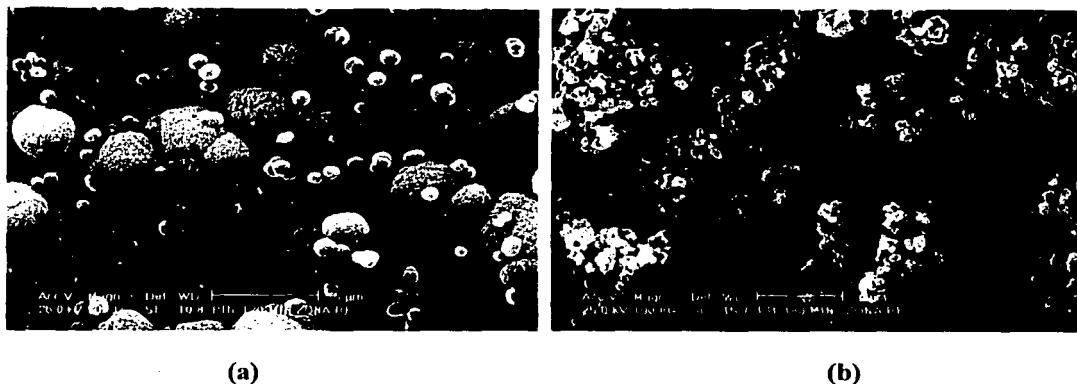


Figura 3.26 Micrografías de PTh a 120 y 180 minutos de tiempo de reacción a 5000x y 10000x.

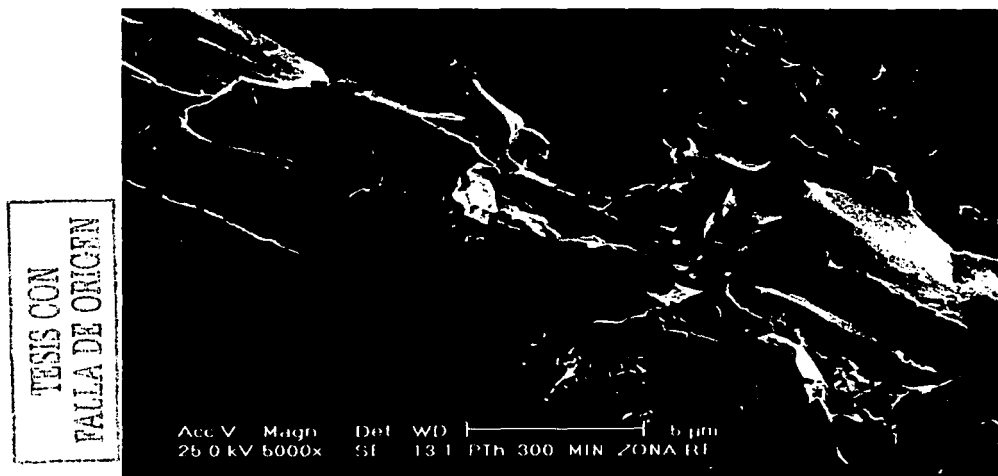
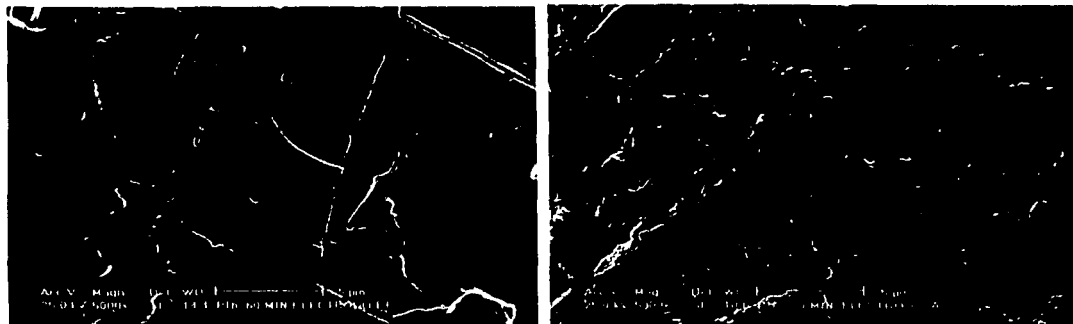


Figura 3.27 Micrografía de PTh a 300 minutos de tiempo de reacción a 5000x.

Zona de los electrodos aterrizado y activo

Los polímeros sintetizados en ambos electrodos presentan morfologías similares. Hasta tiempos de síntesis de 60, 120 150 y 300 minutos las películas siguen de cerca la morfología de los electrodos, como lo muestra la Figura 3.28a y 3.28b. Las superficies muestran pliegues que pueden deberse tanto al hinchamiento como a las características superficiales de los electrodos. También se puede notar, sobre todo, en la Figura 3.28b que el crecimiento de los polímeros es aparentemente por capas.



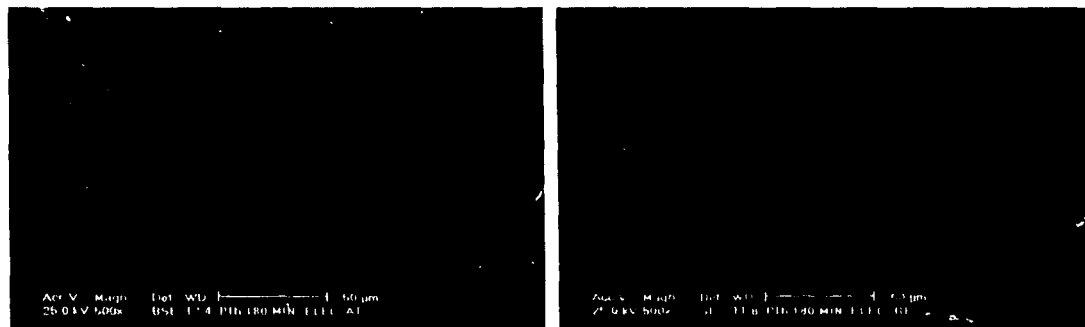
(a) Electrodo activo

(b) Electrodo aterrizado

Figura 3.28 Micrografías de PTh a 60 y 300 minutos de tiempo de reacción a 5000x.

TESIS COM
 FALLA DE ORIGEN

En la Figura 3.29a y 3.29b se muestran las películas obtenidas a 180 minutos de tiempo de reacción, que son lisas con pequeñas rayas y marcas ocasionadas por la superficie de los electrodos.



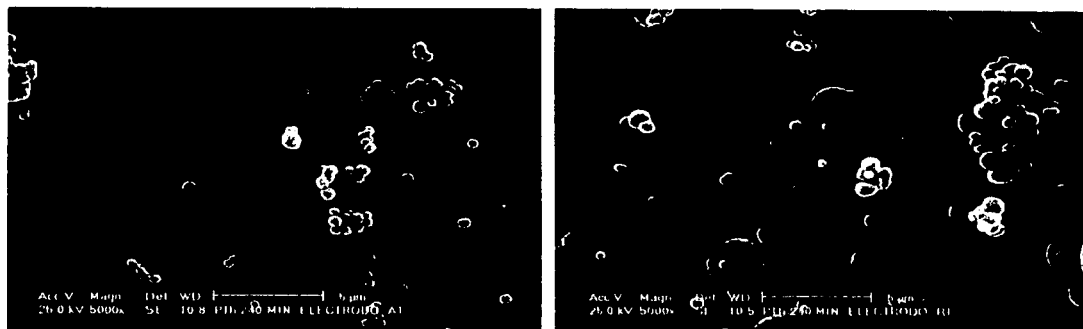
(a) Electrodo aterrizado

(b) Electrodo activo

Figura 3.29 Micrografías de PTh a 180 minutos de tiempo de reacción a 500x.

Las películas sintetizadas a 240 minutos presentan una morfología con base en gránulos de aproximadamente $8 \mu\text{m}$ de diámetro, Figura 3.30a y 3.30b. En el caso del electrodo de radiofrecuencia los gránulos son de menor diámetro con respecto a los del electrodo aterrizado. También se ven partículas de monómero carbonizado sobre la superficie del polímero. Esta

morfología es muy parecida a la de las películas de la zona aterrizada a 150 minutos de tiempo de síntesis. La presencia de las partículas carbonizadas hace suponer que la morfología granular es característica de zonas de mayor densidad de energía. Debido a que los polímeros sintetizados en las paredes cercanas a los electrodos se forman en una región de alta energía.



(a) Electrodo aterrizado

(b) Electrodo activo

Figura 3.30 Micrografías de PTh a 240 minutos de tiempo de reacción a 5000x.

Podemos concluir que los polímeros sintetizados en las zonas alejadas de los electrodos siguen muy de cerca la morfología de la superficie en que se forman. El crecimiento del polímero parece ser por capas. En las zonas cercanas a los electrodos a tiempo de síntesis no muy altos, la morfología de las películas mantienen la tendencia de adaptarse al relieve de la superficie en que crecen. A tiempos de síntesis mayores, en zonas cercanas a los electrodos, se puede encontrar una morfología rugosa, granular, asociada a una mayor densidad de energía con pequeños aglomerados o impurezas de material carbonizado. La presencia de las partículas carbonizadas hace suponer que la morfología granular es característica de zonas de mayor densidad de energía, tal y como lo describe Bhat [13].

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3.5 Referencias

1. H. Rakoff, N. C. Rose, Química orgánica fundamental, Editorial Limusa, México, 1974.
2. S. Wingrove, R. L. Caret, Química orgánica, Editorial Harla S.A. de C. V., USA, 1984.
3. L. A. Paquette, Fundamentos de química heterocíclica, Limusa, México, 1999.
4. D. W. Young, Química de los heterocíclicos, Alhambra, S. A., México, 1978.

5. G. Li, G. Koßmehl, W. Kautek, W. Plieth, J. Melscheimer, K. Doblhofer, H. Zhu, *Acta Polym.* 50, 252–259, 1999.
6. T. Bjørnholm, T. Hassenkam, D. R. Greve, R. D. McCullough, M. Jayaraman, S. M. Savoy, C E. Jones, J. T. Mc Devitt, *Adv. Mater.*, 11 (4), 1218–1221, 1999.
7. L. S. Roman, W. Mammo, L. A. A. Pettersson, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Mater.*, 10(10), 774–777, 1998.
8. V. Saxena, V. S. Shirodkar, *J Appl Polym Sci*, 77, 1051–1055, 2000.
9. G. LI, G. Kobmehl, H. P. Welzel, G. Engelmann, W. D. Hunnius, W. Plieth, H. Zhu, *Macromoleculas Chem. Phys.*, 199, 2225–2266, 1998.
10. M. Shen, A. T. Bell, Plasma polymerization, American Chemical Society (ACS) Symposium series 108, USA, 1979.
11. H. Biederman, Y. Osada, Plasma polymerization processes, Elsevier, Nhetherland, 1992.
12. H. Yasuda, Plasma polymerization, Academic Press, Enc., Orlando Florida, USA, 1985.
13. N. V. Bhat, D. S. Wavhal, *J. Appl. Polym. Sci.*, 70, 203–209, 1998.
14. Ch. Li, G. Shi, Y. Liagn, W. Ye, *J Appl Polym Sci*, 68, 1027–1029, 1998.
15. L. Zhou, Y. Li, G. Xuc, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, , 36, 2905–2910, 1998.
16. L. M. H. Groenewoud, Transparent and conductive polymer layers by gas plasma Techniques, tesis de doctorado, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 135, 2000.
17. R. M. Silverstein, G. C. Bassler and T. C. Morrill, Spectrometric identification of organic compounds, 5ª Edition, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1991.
18. J. B. Lambert, H. F. Shurvell, D. A. Lightner, R. G. Cooks, Introduction to organic spectroscopy, Ed. Prentice Hall, USA, 1998.
19. E. Pretschl, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Editorial Alambra, España, 1985.
20. T. Yamamoto, T. Kamijoh, I. Wataru, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 38, 1642–1646, 2000.
21. J. R. Dyer, Aplicaciones de espectroscopía de absorción en compuestos orgánicos, Editorial Prentice–Hall Internacional, España, 1973.
22. I. Fleming , D. H. Williams, Métodos espectroscópicos en química orgánica, Ediciones URMO, España, 1968.
23. R. Breslow, Mecanismo de reacciones orgánicas, Editorial Reverte S.A., España, 1978.

Capítulo 4

Análisis de la conductividad eléctrica y energía de activación electrónica del politiofeno

4.1 Desarrollo experimental

Se midió inicialmente la resistencia eléctrica de las películas de politiofeno a temperatura ambiente por medio de un multímetro digital y posteriormente se hizo en función de la temperatura con ayuda de una cámara de calentamiento y un sistema de placas paralelas, partiendo de la temperatura ambiente del lugar (17 °C aproximadamente) hasta 110 °C.

Cuando se empieza a suministrar energía a las muestras se encontró que la resistencia era tan alta que rebasaba la capacidad de medición del multímetro, menor a $10^9 \Omega$. Por esta razón, los datos inician a diferentes temperaturas que es cuando la resistencia bajaba hasta valores medibles por los instrumentos. Al enfriar las muestras se dejaron que bajaran hasta la temperatura ambiente del lugar. Los polímeros se colocaron en medio de las placas que se muestran en la Figura 4.1. Entre las placas se colocó un termopar para medir la temperatura.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

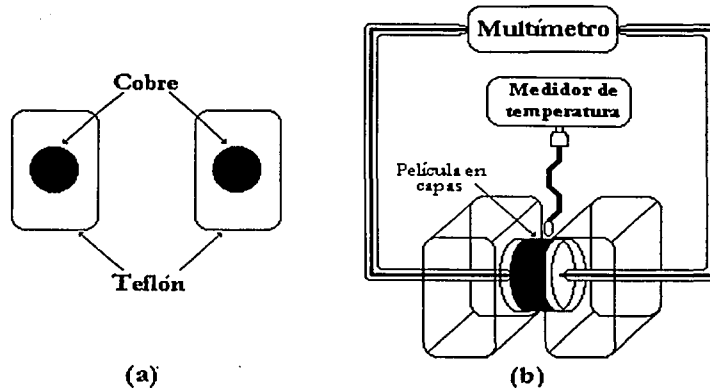
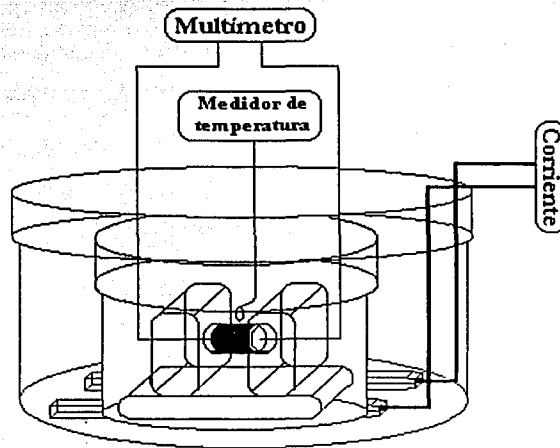


Figura 4.1 La figura (a) muestra las placas paralelas, (b) equipo usado para medir la resistencia de las películas de politiofeno.

La cámara de calentamiento consiste en una resistencia eléctrica que suministra la energía térmica necesaria, una cámara de aislamiento donde se introduce el sistema de placas paralelas y el termopar, como lo ilustra la Figura 4.2. La muestra fue aislada del medio para que no absorbiera humedad al ser calentada y se alteraran los datos de resistencia obtenidos. Las mediciones se tomaron con incrementos de $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ tanto al calentar la muestra como al enfriarla.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.2 Cámara de calentamiento y enfriamiento del politiofeno para medir la resistencia en función de la temperatura.

4.2 Análisis y discusión de resultados

Uno de los primeros pasos es correlacionar los datos experimentales obtenidos partiendo de la resistencia del material en función de la temperatura, calculando así la resistividad y posteriormente la conductividad. Con estos datos se puede calcular la energía de activación necesaria para que los electrones pasen a la banda de conducción por medio del modelo de conducción de Arrhenius.

4.2.1 Conductividad y energía de activación en función de la temperatura

La conductividad eléctrica es inversamente proporcional a la resistividad, por lo que con los datos obtenidos se puede calcular también la conductividad eléctrica del politiofeno. Por otro lado, si se saca el logaritmo natural de la conductividad y se gráfica contra el inverso de la temperatura, con la pendiente que generen estos puntos se podrá calcular la energía de activación de la muestra. Las mediciones y los cálculos se efectuaron para cada tiempo de reacción y zona en la que se dividieron los polímeros dentro del reactor.

Electrodo aterrizado

La Figura 4.3 muestra en conjunto el logaritmo natural de la conductividad contra el inverso de la temperatura y la conductividad en función de la temperatura de politiofeno sintetizado a 60 minutos. Son curvas con histéresis que sugieren que se pueden tener dos mecanismos de conducción. Al ser enfriada la muestra la conductividad presenta dos energías de activación. La primera energía de activación es de 0.103 eV con conductividad eléctrica promedio de 4.1×10^{-9} y 3.6×10^{-9} S/m entre 102 y 80 °C respectivamente. Al bajar más la temperatura, la conductividad disminuye hasta 2.2×10^{-10} S/m a 56 °C y la energía de activación promedio aumenta a 1.28 eV. Al calentar la muestra se tiene un comportamiento aproximadamente lineal con conductividad a 102 °C de 4.1×10^{-9} S/m y de 1.9×10^{-10} S/m a 76 °C. La energía de activación es de 1.24 eV y el punto de inflexión entre los dos comportamientos esta entre 85 y 75 °C.

La interacción de las partículas del politiofeno con las moléculas de agua produce que la conductividad eléctrica se modifique en cada enfriamiento aumentando alrededor de 50%. Se puede observar que al llegar a 100 °C, la tendencia de la conductividad en el primer enfriamiento cambia hacia una pendiente más pequeña, para después tomar nuevamente humedad del ambiente y

enfriarse con una pendiente mayor que en el calentamiento. Esto ocasiona que la energía de activación aumente conforme disminuye la temperatura.

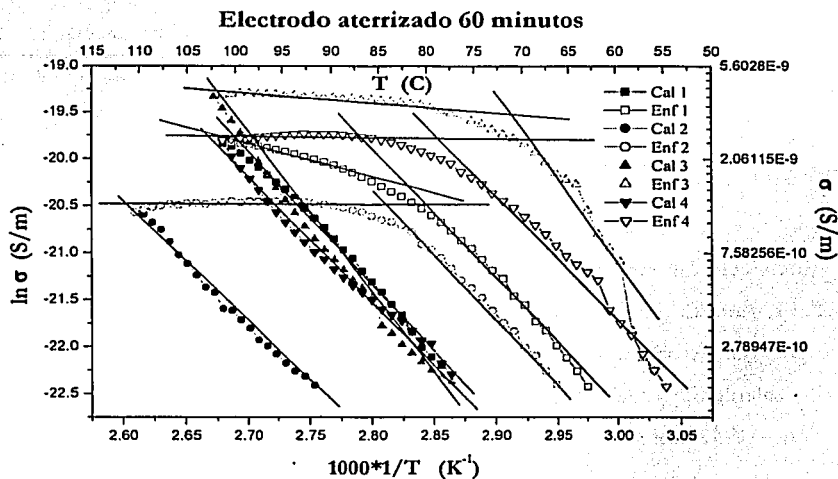


Figura 4.3 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 60 minutos de reacción.

Las muestras a 60 y 120 minutos de reacción tienen un comportamiento con histéresis, ya que al ser calentadas suben por un lado y al enfriarse regresan por otro. Este tipo de comportamiento sugiere que se tiene muy posiblemente dos mecanismos de conducción. Tal y como se observa en la Figura 4.4 en la cual se ve que cada que se enfría la muestra a 120 minutos de reacción, decrece la conductividad de manera diferente alcanzando una conductividad a 102 °C de 3.5×10^{-9} S/m. La conductividad es más o menos constante entre los 102 y 80 °C, con valores entre 3.5×10^{-9} S/m y 2.5×10^{-9} S/m y energía de activación promedio de 0.088 eV. Al seguir bajando la temperatura alcanza un límite en aproximadamente 60 °C y una conductividad de 3.2×10^{-10} S/m, con energía de activación promedio de 1.22 eV. El punto de inflexión de la muestra esta en aproximadamente 78 °C.

El primer calentamiento se comporta de manera compleja por la pequeña humedad que adquiere el poltiofeno del medio ambiente, ya que conforme se calienta el polímero cambia su energía de activación a 0.605 eV entre 70 y 85 °C, y aumenta a 0.946 eV entre 85 y 102 °C. La conductividad a 70 °C es de 3.4×10^{-10} S/m, a 82 °C de 1×10^{-9} S/m y a 102 °C de 3.8×10^{-9} S/m. Después del primer

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

calentamiento la conductividad de la muestra crece, con energía de activación de 0.712 eV y conductividad a 102 °C de 2×10^{-9} S/m y de 3.2×10^{-10} S/m a 83 °C aproximadamente.

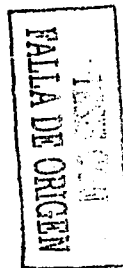
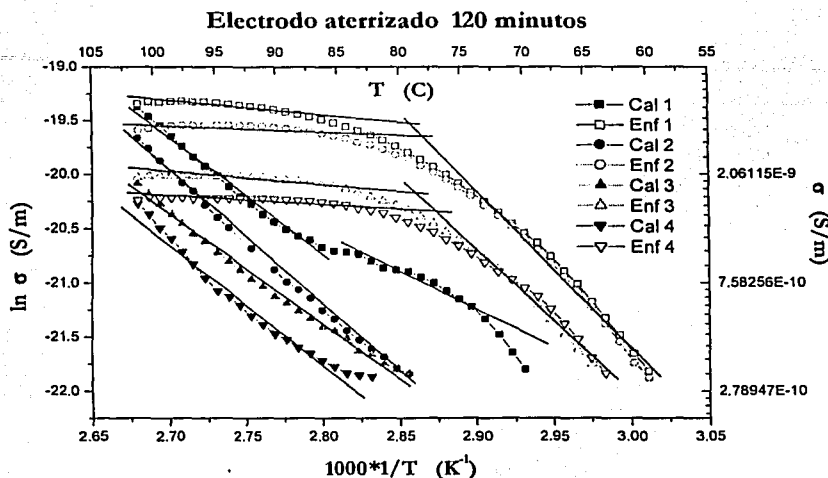


Figura 4.4 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 120 minutos de reacción.

El politiofeno a 150 minutos de reacción se comporta similarmente al polímero obtenido a 300 minutos. Como se puede observar en la Figura 4.5, en la cual se tiene que en el primer enfriamiento la energía de activación es de 1.09 eV y conductividad eléctrica a 100 °C de 1×10^{-8} S/m y a 64 °C de 3.2×10^{-10} S/m. En los enfriamientos posteriores la conductividad a 100 °C es de 3.9×10^{-9} S/m y a 65 °C de 3.2×10^{-10} S/m aproximadamente. La energía de activación promedio es de 0.901 eV. Con el calentamiento la muestra presenta una energía de activación de 0.58 eV con conductividad a 100 °C de 4.5×10^{-9} S/m y de 3.2×10^{-10} S/m a 56 °C.

A 240 minutos de reacción el polímero se comporta de manera similar a la muestra de 300 minutos, pero con conductividad y energía de activación ligeramente diferentes. Al calentarse la muestra tiene a 100 °C conductividad de 5×10^{-9} S/m y a 76 °C de 3.8×10^{-10} S/m. La energía de activación es de 1.21 eV; mientras que al enfriarse, la energía de activación es de 1.46 eV con conductividad de 4.4×10^{-9} S/m a 100 °C y de 3.7×10^{-10} S/m a 81 °C aproximadamente, como lo muestra la Figura 4.6.

Como se puede observar en las gráficas anteriormente descritas, con los ciclos de calentamiento y enfriamiento, la conductividad de los polímeros aumenta ligeramente, posiblemente ocasionado por

un acomodado de la estructura dentro de la red polimérica. La estructura modificada podría tener más grupos alineados, de tal manera que se generan pequeños segmentos cristalinos en el poliofeno.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

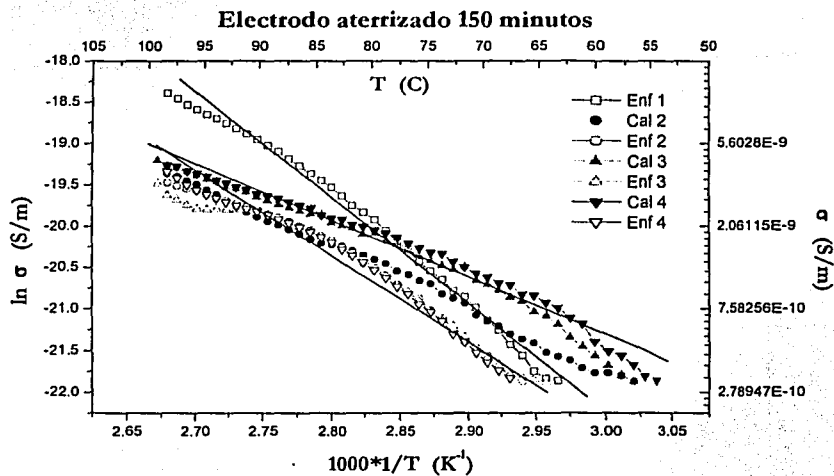


Figura 4.5 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 150 minutos de reacción.

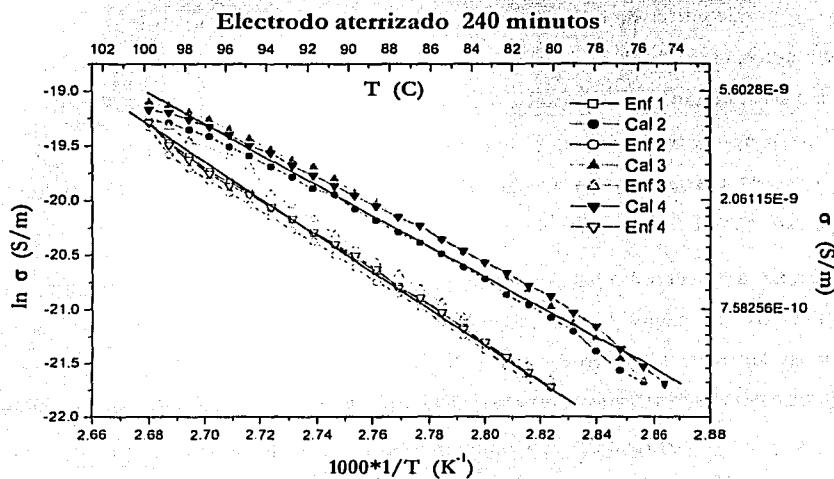


Figura 4.6 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 240 minutos de reacción.

La Figura 4.7 muestra en conjunto el logaritmo natural de la conductividad contra el inverso de la temperatura y la conductividad en función de la temperatura del politiofeno sintetizado a 300 minutos de reacción. El primer calentamiento se separa de los demás debido a la humedad que las muestras absorben del ambiente. La conductividad presenta crecimiento aproximadamente lineal dentro de la escala semilogarítmica. La energía de activación en este primer calentamiento es de 1.02 eV con conductividad a 102 °C de 7.5×10^{-9} S/m y a 70 °C de 5.5×10^{-10} S/m aproximadamente. Después de este primer calentamiento, la conductividad del politiofeno es similar en los calentamientos siguientes con energía de activación promedio de 1.43 eV y conductividad de 6.5×10^{-9} S/m a 103 °C hasta 5×10^{-10} S/m a 85 °C. Al enfriarse, la energía de activación promedio es de 1.45 eV con conductividad a 103 °C de 5×10^{-9} S/m y de 4.2×10^{-10} S/m a 84 °C. La interacción del politiofeno con las moléculas de agua produce que la energía de activación se reduzca en alrededor de 40%. Se puede observar que al llegar a 100 °C, la tendencia de la conductividad en el primer calentamiento cambia hacia una pendiente más pequeña, para después tomar nuevamente humedad del ambiente y enfriarse con una pendiente mayor que en el calentamiento.

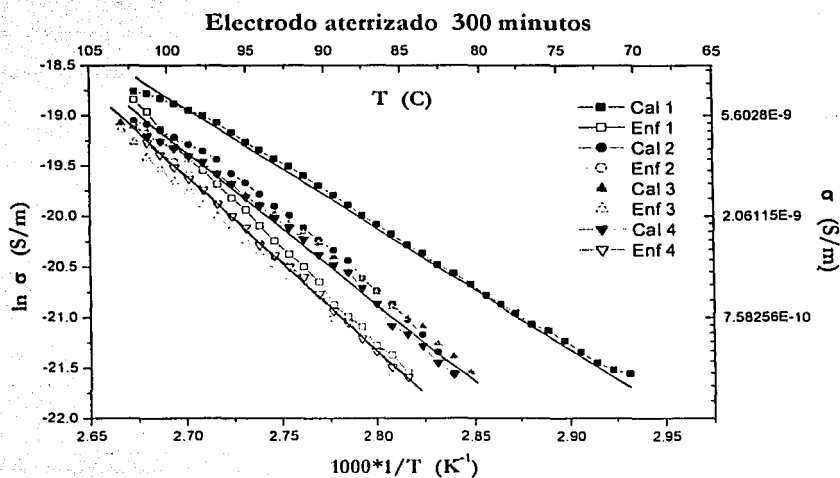


Figura 4.7 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 300 minutos de reacción.

En la Tabla 4.1 se muestra la conductividad, energía de activación y temperatura de las películas de politiofeno sintetizado por plasma en el electrodo aterrizado a diferentes tiempos de reacción. Los subíndices del 1-4 que se presentan, indican tanto los calentamientos como los enfriamientos que se llevaron a cabo en cada uno de los polímeros. El subíndice a y b indican intervalos de conducción que se tomaron de la gráfica, partiendo de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo.

	T_{Inicial} (°C)	σ_{Inicial} (S/m)	T_{Final} (°C)	σ_{Final} (S/m)	E_a (eV)	$T_{p.i.}$ (°C)
60 minutos						
Calentamiento ₁₋₄	76	1.9×10^{-10}	102	4.1×10^{-9}	1.24	
Enfriamiento _{1-4a}	102	4.1×10^{-9}	83	3.6×10^{-9}	0.103	85-75
Enfriamiento _{1-4b}	80	3.6×10^{-9}	56	2.2×10^{-10}	1.28	85-75
120 minutos						
Calentamiento _{1a}	70	3.4×10^{-10}	85	1×10^{-9}	0.605	86
Calentamiento _{1b}	85	1×10^{-10}	102	3.8×10^{-9}	0.946	86
Calentamiento ₂₋₄	83	3.2×10^{-10}	102	2×10^{-9}	0.712	
Enfriamiento _{1-4a}	102	3.5×10^{-9}	80	2.5×10^{-9}	0.088	78
Enfriamiento _{1-4b}	80	2.5×10^{-9}	60	3.2×10^{-10}	1.22	78
150 minutos						
Calentamiento ₂₋₄	56	3.2×10^{-10}	100	4.5×10^{-9}	0.58	
Enfriamiento ₁	100	1×10^{-8}	64	3.2×10^{-10}	1.09	

Enfriamiento _{2,4}	100	3.9×10^{-9}	65	3.2×10^{-10}	0.901	
240 minutos						
Calentamiento _{1,4}	76	3.8×10^{-10}	100	5×10^{-9}	1.21	
Enfriamiento _{1,4}	100	4.4×10^{-9}	81	3.7×10^{-10}	1.46	
300 minutos						
Calentamiento ₁	70	5.5×10^{-10}	102	7.5×10^{-9}	1.02	
Calentamiento _{2,4}	85	5×10^{-10}	103	6.5×10^{-9}	1.43	
Enfriamiento _{1,4}	103	5×10^{-9}	84	4.2×10^{-10}	1.45	

Tabla 4.1 Conductividad, energía de activación y temperatura promedio del electrodo aterrizado.

La temperatura del punto de inflexión que se da en algunos polímeros esta representada por T_{p1} .

Electrodo activo

A 60 minutos de reacción, la conductividad del politiofeno es una curva con histéresis, ya que al calentarse y al enfriarse recorren caminos diferentes, como lo muestra la Figura 4.8. En el primer calentamiento se tiene conductividad a 100 °C de 9×10^{-9} S/m y de 2.9×10^{-10} S/m a 60 °C. La energía de activación promedio es de 0.751 eV. Por otro lado, al enfriarse muy probablemente presente dos mecanismos de conducción, ya que conforme se disminuye la temperatura se tiene un reacomodo diferente de moléculas. En el intervalo de temperatura entre 102 y 80 °C la conductividad es de 5.9×10^{-9} S/m y de 4.1×10^{-9} S/m, respectivamente con energía de activación de 0.161 eV y a menos de 73 °C es de 1.45 eV, con conductividad eléctrica a 55 °C de 2.1×10^{-10} S/m. El punto de inflexión se encuentra aproximadamente a 77 °C. En el segundo calentamiento, la muestra tiene un comportamiento aproximadamente lineal dentro de la escala semilogarítmica con energía de activación de 0.869 eV y conductividad eléctrica de 1.1×10^{-8} S/m a 102 °C y a 58 °C de 3×10^{-10} S/m. Sin embargo, en el segundo enfriamiento se vuelven a tener dos mecanismos de conducción, uno entre 102 y 83 °C con energía de activación de 0.339 eV y el otro menor a 75 °C y energía de

activación promedio de 1.61 eV. La conductividad es de 1.1×10^{-8} S/m a 102 °C, a 83 °C de 6.6×10^{-9} S/m y a 55 °C de 2.1×10^{-10} S/m. Con punto de inflexión en 78 °C. Al ser calentado y enfriado el polímero se tiene un mejor reacomodo de partículas ya que el material desprende las moléculas de agua que adquiere del medio, lo cual se ve reflejado en una pendiente mayor y un aumento en la energía de activación.

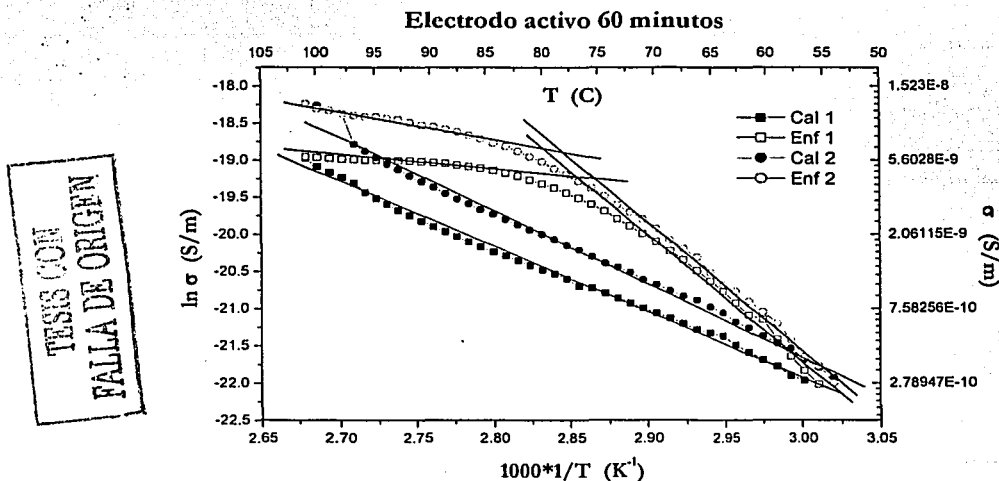
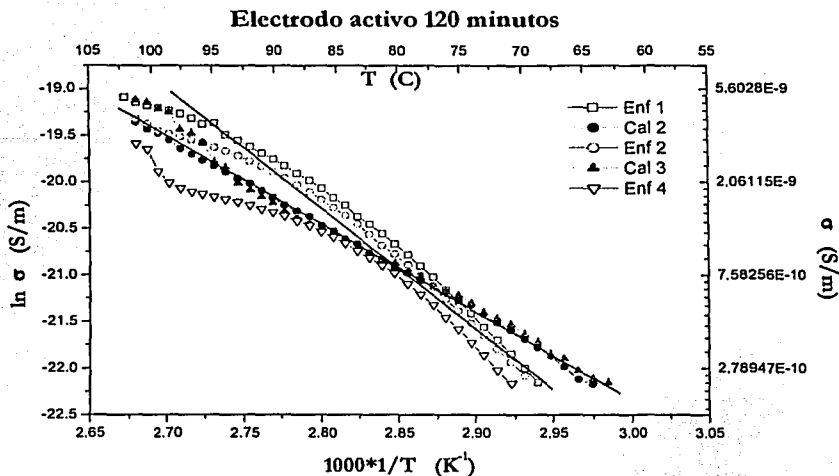


Figura 4.8 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 60 minutos de reacción.

A 120 y 150 minutos de reacción la conductividad del poliofeno es diferente, ya que el polímero tiende a adquirir más fácilmente la humedad del medio. La Figura 4.9 muestra la conductividad del poliofeno en función del tiempo de reacción a 120 minutos. La energía de activación promedio en el calentamiento es de 0.898 eV con conductividad variable a 64 °C de 2.4×10^{-10} S/m hasta 4.9×10^{-9} S/m a 101 °C. Al enfriarse, la conductividad eléctrica promedio a 102 °C es de 5.1×10^{-9} S/m y de 2.4×10^{-10} S/m a 69 °C aproximadamente. La energía de activación promedio es de 1.35 eV.



TESIS CON
 FALTA DE ORIGEN

Figura 4.9 Conductividad de PTH en función de la temperatura a 120 minutos de reacción.

El politiofeno a 150 minutos de reacción también tiene un comportamiento similar a la muestra de 120 minutos, como lo ilustra la Figura 4.10, pero con diferente conductividad. Con el calentamiento la energía de activación promedio es de 0.721 eV con conductividad eléctrica a partir de $60^{\circ}C$ de 2.7×10^{-10} S/m hasta 4.6×10^{-9} S/m a $102^{\circ}C$. En el primer enfriamiento, el polímero tiene una conductividad con tendencia lineal dentro de la escala semilogarítmica y conductividad de 6.5×10^{-9} S/m hasta 2.7×10^{-10} S/m a $74^{\circ}C$ con energía de activación promedio de 1.18 eV. En los siguientes enfriamientos, el polímero presenta aparentemente dos mecanismos de conducción entre 102 y $86^{\circ}C$ con conductividad de 3.5×10^{-9} S/m a 1.7×10^{-9} S/m respectivamente. La energía de activación promedio es de 0.393 eV. Al bajar la temperatura, la conductividad del polímero decrece hasta 2.8×10^{-10} S/m a $67^{\circ}C$, pero la energía de activación promedio aumenta hasta 1.4 eV. El punto de inflexión del politiofeno está aproximadamente a $85^{\circ}C$. Este comportamiento sugiere que conforme es calentado el politiofeno, las moléculas de agua se desprenden de la cadena polimérica y se presenta un reacomodo de partículas en la red del polímero.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

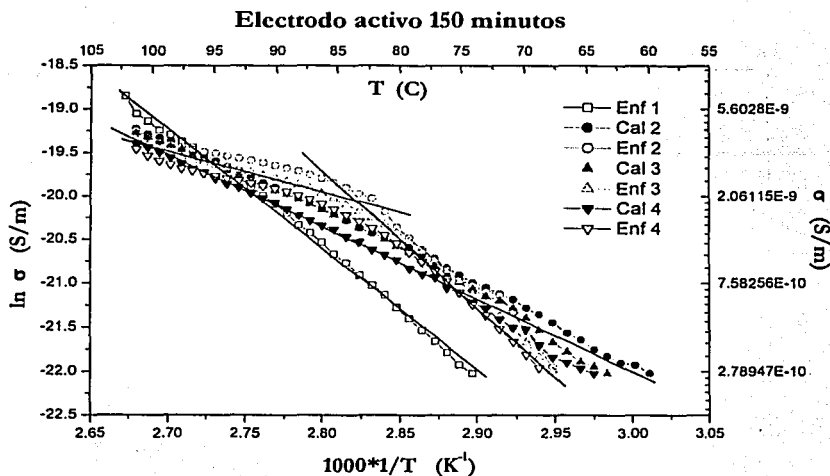


Figura 4.10 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 150 minutos de reacción.

La Figura 4.11 muestra la conductividad del politiofeno en función de la temperatura a 240 minutos de reacción, con conductividad eléctrica promedio durante el calentamiento de 3.3×10^{-10} S/m a $70^{\circ}C$ hasta 2.9×10^{-9} S/m a $100^{\circ}C$. La energía de activación promedio es de 0.832 eV. En el enfriamiento se tiene un incremento en la energía de activación llegando a 1.33 eV, ocasionado posiblemente por la deshidratación del polímero y el reacomodo de las cadenas poliméricas. La conductividad del polímero al ser enfriado es de 2.8×10^{-9} S/m a $100^{\circ}C$ y de 3.2×10^{-10} S/m a $80^{\circ}C$.

El politiofeno sintetizado a 300 minutos de reacción se comporta como lo muestra la Figura 4.12. La conductividad eléctrica durante el calentamiento es logarítmica en un intervalo de temperatura entre 78 y $100^{\circ}C$, con conductividad eléctrica de 6.5×10^{-10} y 6.5×10^{-9} S/m, respectivamente. La energía de activación promedio es de 1.23 eV como lo muestra la Figura 4.12. En el enfriamiento, la energía de activación aumenta ligeramente a 1.32 eV con conductividad eléctrica a $100^{\circ}C$ de 6.2×10^{-9} S/m y de 6.3×10^{-10} S/m a $82^{\circ}C$. La conductividad eléctrica no se ve afectada significativamente en cada calentamiento y enfriamiento, por lo que se puede tomar una energía de activación promedio para los cuatro calentamientos y enfriamientos.

Tanto a 240 como a 300 minutos el poliofeno tiende a oxidarse cada vez menos, ya que conforme se incrementa el tiempo de reacción el polímero tiene menos sitios activos en la red polimérica. Además el polímero también tiende a entrecruzarse cada vez más.

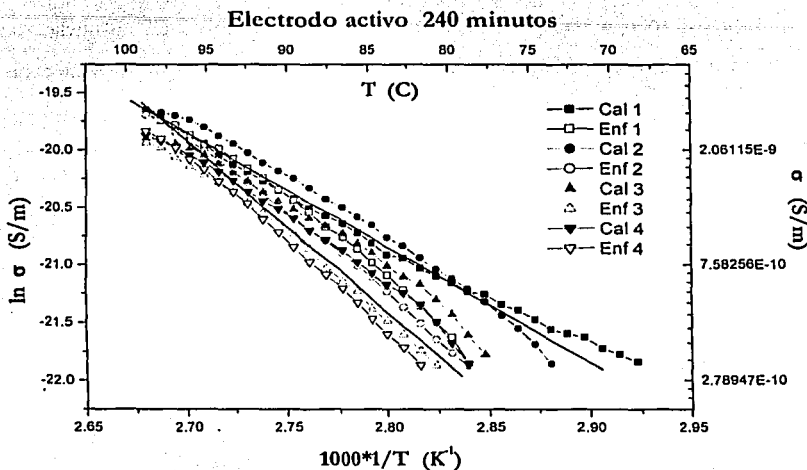


Figura 4.11 Conductividad de PTH en función de la temperatura a 240 minutos de reacción.

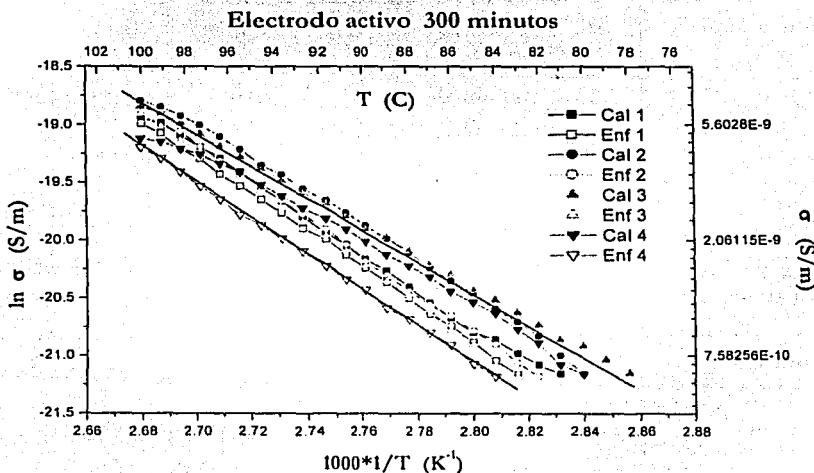


Figura 4.12 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 300 minutos de reacción.

Como se puede observar la Tabla 4.2 muestra la conductividad, energía de activación y temperatura de las películas de politiofeno sintetizado por plasma en el electrodo activo a diferentes tiempos de reacción. Los subíndices del 1-4 que se presentan, indican tanto los calentamientos como los enfriamientos que se llevaron a cabo en cada uno de los polímeros. El subíndice a y b indican intervalos de conducción que se tomaron de la gráfica partiendo de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo.

	T_{Inicial} (°C)	σ_{Inicial} (S/m)	T_{Final} (°C)	σ_{Final} (S/m)	E_a (eV)	$T_{\text{P. I.}}$ (°C)
60 minutos						
Calentamiento ₁	60	2.9×10^{-10}	100	9×10^{-9}	0.751	
Calentamiento ₂	58	3×10^{-10}	102	1.1×10^{-8}	0.869	
Enfriamiento _{1a}	102	5.9×10^{-9}	80	4.1×10^{-9}	0.161	77
Enfriamiento _{1b}	80	4.1×10^{-9}	55	2.1×10^{-10}	1.45	77
Enfriamiento _{2a}	102	1.1×10^{-8}	83	6.6×10^{-9}	0.339	78
Enfriamiento _{2b}	83	6.6×10^{-9}	55	2.1×10^{-10}	1.61	78
120 minutos						
Calentamiento ₁₋₄	64	2.4×10^{-10}	101	4.9×10^{-9}	0.898	
Enfriamiento ₁₋₄	102	5.1×10^{-9}	69	2.4×10^{-10}	1.35	
150 minutos						
Calentamiento ₁₋₄	60	2.7×10^{-10}	102	4.6×10^{-9}	0.721	
Enfriamiento ₁	102	6.5×10^{-8}	74	2.7×10^{-10}	1.18	

Enfriamiento _{2-4a}	102	3.5×10^{-9}	86	1.7×10^{-9}	0.393	85
Enfriamiento _{2-4b}	86	1.7×10^{-9}	67	2.8×10^{-10}	1.4	85
240 minutos						
Calentamiento ₁₋₄	70	3.3×10^{-10}	100	2.9×10^{-9}	0.832	
Enfriamiento ₁₋₄	100	2.8×10^{-9}	80	3.2×10^{-10}	1.33	
300 minutos						
Calentamiento ₁₋₄	78	6.5×10^{-10}	100	6.5×10^{-9}	1.23	
Enfriamiento ₁₋₄	100	6.2×10^{-9}	82	6.3×10^{-10}	1.32	

Tabla 4.2 Conductividad, energía de activación y temperatura promedio del electrodo activo. La temperatura del punto de inflexión que se da en algunos polímeros esta representada por $T_{P.I.}$.

Zona aterrizada

La Figura 4.13 muestra la conductividad y el logaritmo natural de la conductividad del politiofeno a 60 minutos de reacción en función de la temperatura. La muestra presenta pequeños saltos durante el calentamiento, siendo más evidentes en el primer ciclo, el cual presenta dos energías de activación ligeramente diferentes una de la otra. La primera energía de activación es de 0.612 eV con conductividad entre 49 y 77 °C de 1.6×10^{-10} S/m a 6.3×10^{-10} S/m. La segunda energía de activación es de 0.814 eV la cual aumenta aproximadamente en un 40% debido al desprendimiento de la humedad, a la excitación y reacomodo de partículas que se produce al suministrar energía al sistema. La conductividad aumenta conforme se incrementa la temperatura hasta llegar 3.5×10^{-9} S/m a 100 °C. En los demás ciclos de calentamiento la conductividad eléctrica promedio es de 1.5×10^{-10} S/m a 61 °C y de 3.1×10^{-9} S/m a 100 °C. En el enfriamiento la conductividad eléctrica es de 3.8×10^{-9} S/m a 100 °C y de 1.5×10^{-11} S/m a 75 °C con energía de activación de 1.33 eV.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

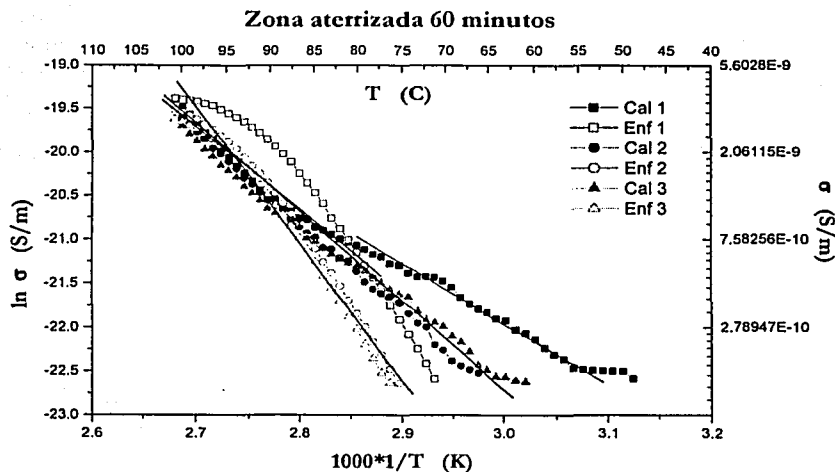
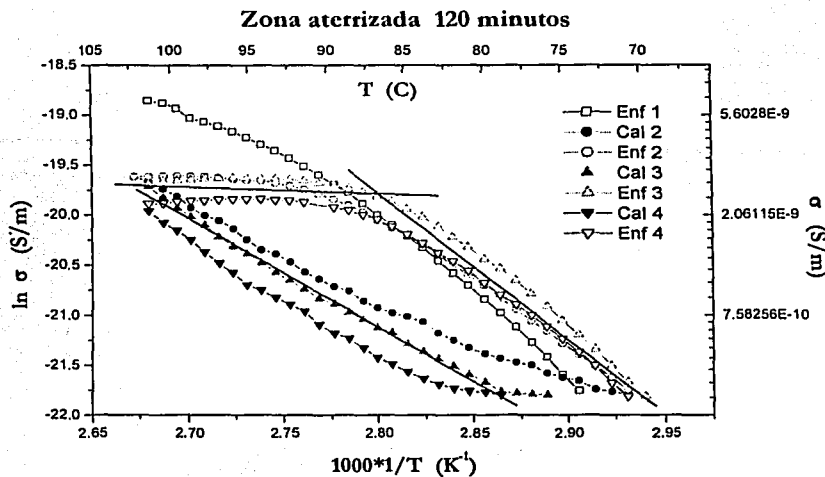


Figura 4.13 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 60 minutos de reacción.

La Figura 4.14 muestra la conductividad del politiofeno a 120 minutos de reacción en función de la temperatura. Las curvas presentan histéresis a partir del segundo calentamiento. En el calentamiento se tiene una energía de activación promedio de 0.977 eV, con conductividad de 2.9×10^9 S/m a 102 °C y de 3.5×10^{10} S/m a 75 °C. Por otro lado, durante el enfriamiento el reacondicionamiento de partículas es diferente entre 102 y 87 °C, con conductividad de 3.1×10^9 S/m y de 2.5×10^9 S/m respectivamente. La energía de activación promedio es de 0.057 eV. Al seguir enfriándose la muestra se tiene que la conductividad decrece hasta 3×10^{10} S/m a 70 °C y energía de activación promedio de 1.21 eV. El punto de inflexión de la muestra se observa aproximadamente a 87 °C.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.14 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 120 minutos de reacción.

El politiofeno sintetizado a 150 minutos de reacción presenta un comportamiento diferente, ya que las curvas se abren en forma de "V" invertida. En el segundo calentamiento la muestra puede presentar dos mecanismos de conducción, ocasionando que se tengan dos energías de activación, la primera entre 100 y 55 °C con conductividad de 1.5×10^{-8} y 8.5×10^{-9} S/m, respectivamente y una energía de 0.484 eV. La segunda es de 0.812 eV y una conductividad de 4×10^{-10} S/m a 38 °C. El punto de inflexión se encuentra aproximadamente a 56 °C. Después de este segundo calentamiento, la muestra presenta una energía de activación promedio de 0.465 eV y conductividad eléctrica entre 100 y 46 C de 1.1×10^{-8} y 3.5×10^{-10} S/m, respectivamente. Al ser enfriada la muestra la conductividad decrece más rápidamente de 1.3×10^{-8} S/m a 100 °C hasta 3.5×10^{-10} S/m a 75 °C. La energía de activación promedio al ser enfriada la muestra es de 1.48 eV. Cabe mencionar que en cada calentamiento y enfriamiento la conductividad eléctrica del politiofeno se reduce paulatinamente (ver Figura 4.15).

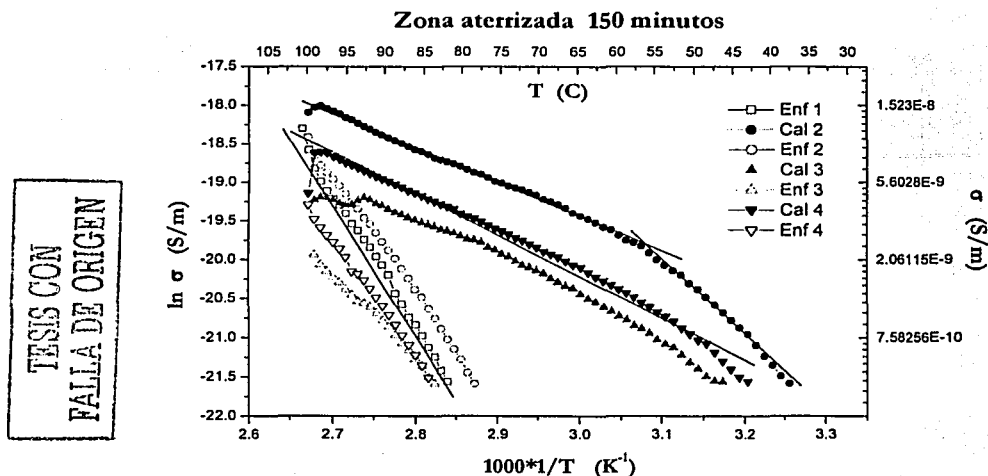


Figura 4.15 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 150 minutos de reacción.

En los dos últimos tiempos de reacción, esto es a 240 y 300 minutos, los polímeros se comportan similarmente con comportamiento logarítmico. La energía de activación promedio durante el calentamiento del politiofeno de 240 minutos de reacción es de 1.15 eV y la conductividad a 102 °C de 1.2×10^{-8} S/m y a 78 °C de 1.2×10^{-9} S/m. En el enfriamiento, la energía de activación promedio es de 1.49 eV. La conductividad es de 1.1×10^{-8} S/m a 102 °C y 1×10^{-9} S/m a 82 °C. Cada que es calentada o enfriada la muestra su conductividad aumenta, como lo muestra la Figura 4.16.

La Figura 4.17 muestra la conductividad del politiofeno en función de la temperatura a 300 minutos de reacción. Los cuatro calentamientos se comportan muy similarmente partiendo de una conductividad aproximada de 4.8×10^{-10} S/m a 78 °C hasta 4.5×10^{-9} S/m a 105 °C. La energía de activación promedio es de 1.02 eV. Con los enfriamientos, la muestra también presenta un comportamiento similar obteniendo una energía de activación promedio de 1.22 eV con conductividad de 4×10^{-9} S/m a 104 °C y de 4.7×10^{-10} S/m a 82 °C.

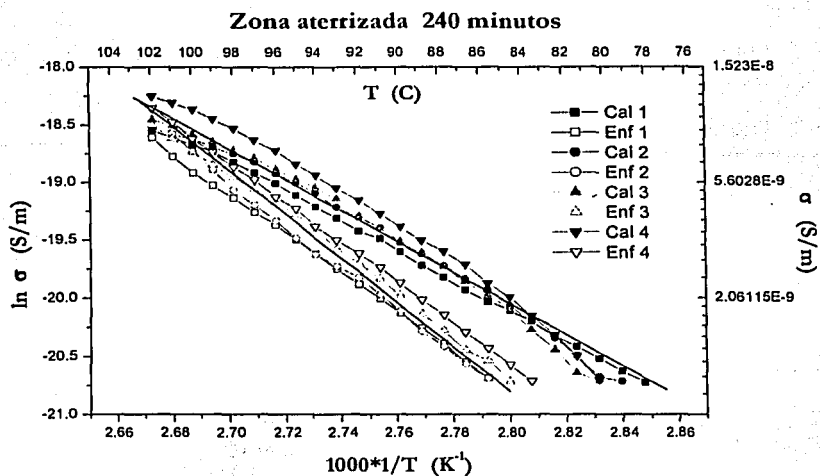


Figura 4.16 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 240 minutos de reacción.

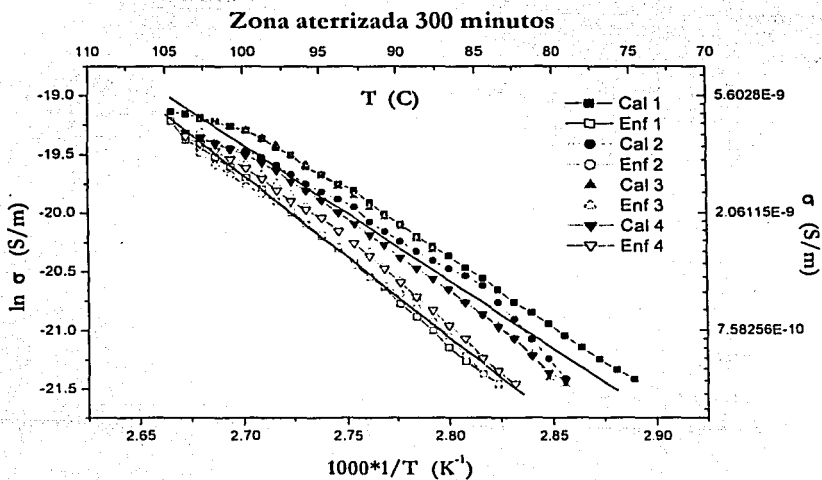


Figura 4.17 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 300 minutos de reacción.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

En la Tabla 4.3 se muestra la conductividad, energía de activación y temperatura del politiofeno sintetizado por plasma en la zona aterrizado a diferentes tiempos de reacción. Los subíndices del 1-4 que se presentan, indican tanto los calentamientos como los enfriamientos que se llevaron a cabo en cada uno de los polímeros. El subíndice a y b indican intervalos de conducción que se tomaron de la gráfica partiendo de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo.

	T_{Inicial} (°C)	σ_{Inicial} (S/m)	T_{Final} (°C)	σ_{Final} (S/m)	E_a (eV)	$T_{\text{P. I.}}$ (°C)
60 minutos						
Calentamiento _{1a}	49	1.6×10^{-10}	77	6.3×10^{-10}	0.612	
Calentamiento _{1b}	77	6.3×10^{-10}	100	3.5×10^{-9}	0.814	
Calentamiento _{2,3}	61	1.5×10^{-10}	100	3.1×10^{-9}	0.881	
Enfriamiento _{1,3}	100	3.8×10^{-9}	75	1.5×10^{-10}	1.33	
120 minutos						
Calentamiento _{2,4}	72	3.5×10^{-10}	102	2.9×10^{-9}	0.977	
Enfriamiento _{1,4a}	102	3.1×10^{-9}	87	2.5×10^{-9}	0.057	87
Enfriamiento _{1,4b}	87	2.5×10^{-9}	70	3×10^{-10}	1.21	87
150 minutos						
Calentamiento _{2a}	38	4×10^{-10}	55	8.5×10^{-9}	0.812	56
Calentamiento _{2b}	55	8.5×10^{-9}	100	1.5×10^{-8}	0.484	56
Calentamiento _{3,4}	46	3.5×10^{-10}	100	1.1×10^{-8}	0.465	

Enfriamiento _{1,4}	100	1.3×10^{-8}	75	3.5×10^{-10}	1.48	
240 minutos						
Calentamiento _{1,4}	78	1.2×10^{-9}	102	1.2×10^{-8}	1.15	
Enfriamiento _{1,4}	102	1.1×10^{-8}	82	1×10^{-9}	1.49	
300 minutos						
Calentamiento _{1,4}	78	4.8×10^{-10}	105	4.5×10^{-9}	1.02	
Enfriamiento _{1,4}	104	4×10^{-9}	82	4.7×10^{-10}	1.22	

Tabla 4.3 Conductividad, energía de activación y temperatura promedio de la zona aterrizada. La temperatura del punto de inflexión que se da en algunos polímeros esta representada por $T_{p.i.}$.

Zona centro

El politiofeno sintetizado a 60 minutos de reacción presenta tendencias diferentes de la conductividad durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento. En todos los calentamientos que se hicieron se presentó un pequeño salto aproximadamente a 86 °C. La energía de activación promedio es de 0.799 entre 69 y 86 °C con conductividad de 1.5×10^{-10} S/m y de 4.3×10^{-10} S/m, respectivamente. La segunda energía de activación es de 0.968 eV, en un intervalo de temperatura entre 102 y 86 °C, con conductividad de 1.8×10^{-9} S/m y de 4.3×10^{-10} S/m, respectivamente. El punto de inflexión se encuentra aproximadamente a 86 °C. En los enfriamientos, las muestras presentan conductividad eléctrica aparentemente constante de 1.8×10^{-9} S/m en un intervalo de temperatura entre 100 y 85 °C y energía de activación de 0.113 eV. El punto de inflexión promedio esta alrededor de 77 °C. Después de este punto, la conductividad decrece linealmente hasta 58 °C con valor de 1.2×10^{-11} S/m, la energía de activación es de 1.36 eV, como lo muestra la Figura 4.18.

El polímero sintetizado a 120 minutos de reacción presenta pequeños saltos al ser calentado y enfriado, como lo ilustra la Figura 4.19. Durante el calentamiento la muestra presenta una energía de activación promedio de 0.708 eV con conductividad eléctrica de 4×10^{-10} S/m a 50 °C y de 5.7×10^{-9} S/m a 100 °C. El primer enfriamiento presenta posiblemente dos mecanismos de conducción, entre

100 y 75 °C se observa el primer mecanismo con conductividad de 1×10^{-8} a 2.5×10^{-9} S/m, respectivamente. La energía de activación es de 0.302 eV. Al disminuir más la temperatura, hasta 58 °C, la conductividad eléctrica alcanza un valor de 4×10^{-10} S/m y energía de activación de 1.55 eV. El punto de inflexión de la muestra se presenta aproximadamente a 70 °C. En los demás enfriamientos surgen muy posiblemente dos mecanismos de conducción, pero ahora con dos puntos de inflexión. El primer intervalo se presenta entre 100 y 90 °C con conductividad de 5.2×10^{-9} a 2.5×10^{-9} S/m respectivamente y la energía de activación es de 0.703 eV. El punto de inflexión está aproximadamente a 90 °C. Al seguir disminuyendo la temperatura, hasta 75 °C se tiene una conductividad aproximada de 1.9×10^{-9} S/m y energía de activación de 0.149 eV. En este intervalo se presenta el segundo punto de inflexión a 72 °C. Se disminuyó la temperatura aún más hasta los 58 °C con conductividad de 4×10^{-10} S/m. La energía de activación es de 1.22 eV.

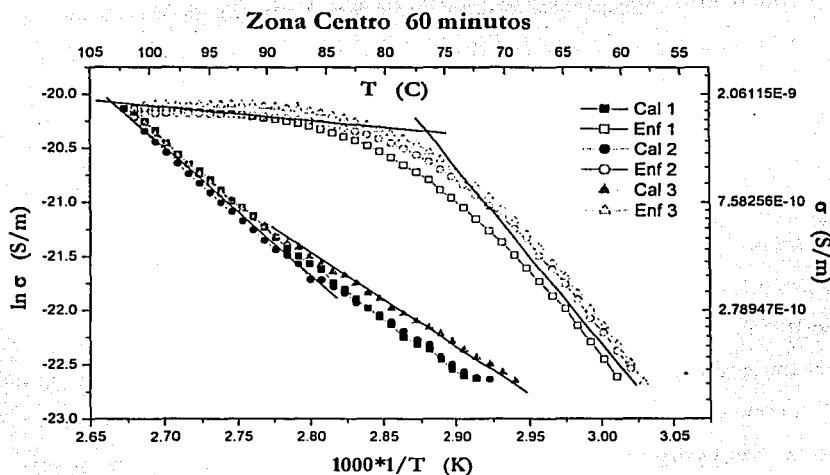


Figura 4.18 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 60 minutos de reacción.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

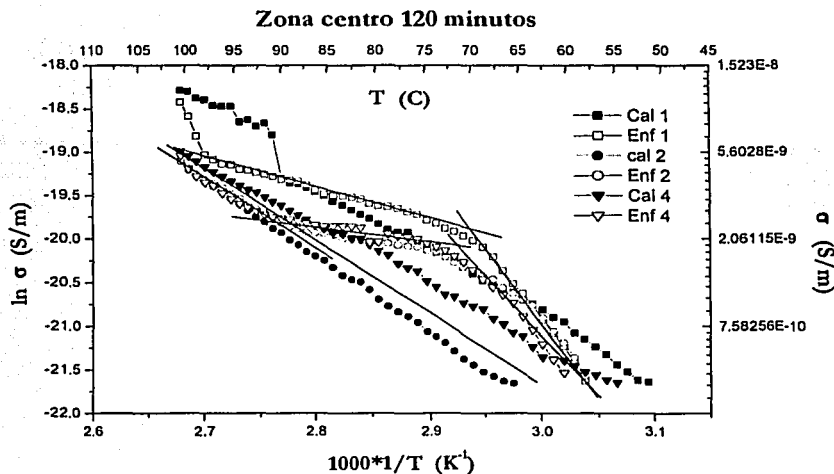


Figura 4.19 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 120 minutos de reacción.

Los polímeros sintetizados a 150, 240 y 300 minutos de reacción presentan un comportamiento similar, como lo ilustran las figuras 4.20 a 4.22. La Figura 4.20 muestra al politiofeno sintetizado a 150 minutos de reacción con una conductividad eléctrica promedio a 70 °C de 4.4×10^{-10} S/m y a 101 °C de 6.6×10^{-10} S/m con energía de activación promedio de 1.03 eV. En los dos primeros enfriamientos, la energía de activación es de 0.945 eV y en los dos últimos aumenta aproximadamente en un 50%, teniendo un valor de 1.41 eV. Este efecto puede ser ocasionado por un mejor reacomodo de las cadenas del politiofeno, lo cual propicia que se tengan menos segmentos alineados que faciliten la trayectoria de los electrones dentro de la red. La conductividad promedio en los dos primeros enfriamientos es de 5.5×10^{-9} S/m a 100 °C y de 4.2×10^{-10} S/m a 65 °C. En el tercero y cuarto enfriamiento se tiene una conductividad a 100 °C de 4.5×10^{-9} S/m y de 4.1×10^{-10} S/m a 80 °C.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

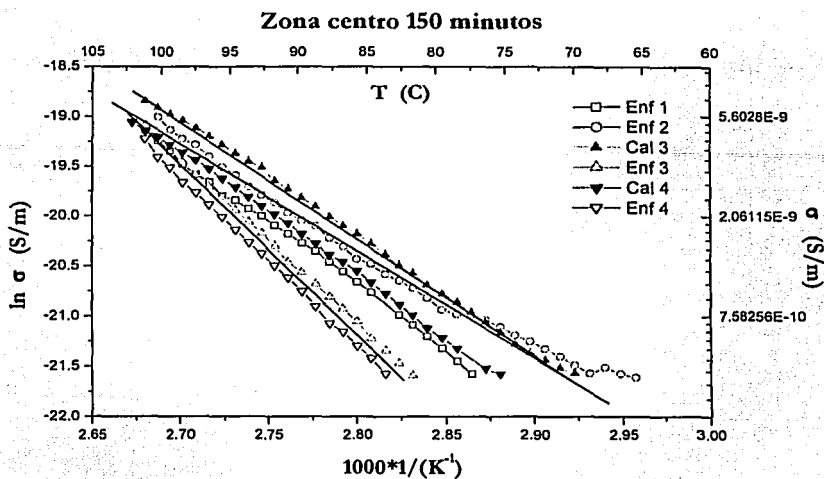


Figura 4.20 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 150 minutos de reacción.

La Figura 4.21 muestra la conductividad eléctrica del politiofeno sintetizado a 240 minutos de reacción en función de la temperatura. El primer calentamiento se separa del resto teniendo una energía de activación de 0.838 eV con conductividad eléctrica de 5.5×10^{-10} S/m a 55 °C y de 5.6×10^{-9} S/m a 100 °C. Después de este primer calentamiento, la conductividad decrece más rápidamente dentro de un intervalo de temperatura de conducción más estrecho de 80 a 100 °C y conductividad eléctrica promedio en los ciclos de calentamiento y enfriamiento de 5×10^{-10} S/m y 5.3×10^{-9} S/m, respectivamente. La energía de activación promedio tanto para el calentamiento y el enfriamiento oscila entre 1.15 y 1.39 eV respectivamente. También se puede observar que conforme los polímeros son calentados y enfriados la conductividad decrece, con una tendencia más lineal dentro de la escala semilogarítmica.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

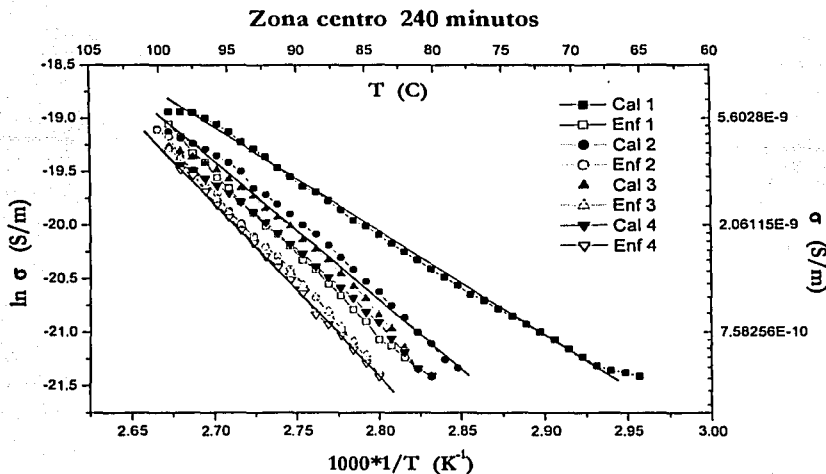


Figura 4.21 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 240 minutos de reacción.

A 300 minutos de reacción la conductividad del politiofeno en el primer calentamiento es de 5×10^{-10} S/m a 55 °C y de 8.4×10^{-9} S/m a 105 °C aproximadamente, como lo ilustra la Figura 4.22. La energía de activación promedio es de 0.677 eV. En los demás calentamientos, la energía de activación promedio aumenta en un 50% con un valor de 1.39 eV. Este aumento en la energía de activación puede ser ocasionado porque conforme se calienta la muestra pierde la humedad que adquiere del medio. La conductividad parte de 4.9×10^{-10} S/m a 78 °C hasta 6.7×10^{-9} a 105 °C. El intervalo de temperatura de conducción también disminuye, lo que confirma que la muestra presenta un pequeño contenido de partículas de agua dentro de la red polimérica, modificando su conductividad intrínseca. Durante el enfriamiento la muestra tiene una energía de activación de 1.55 eV con conductividad a 105 °C de 7×10^{-9} S/m y de 4.8×10^{-10} S/m a 81 °C.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

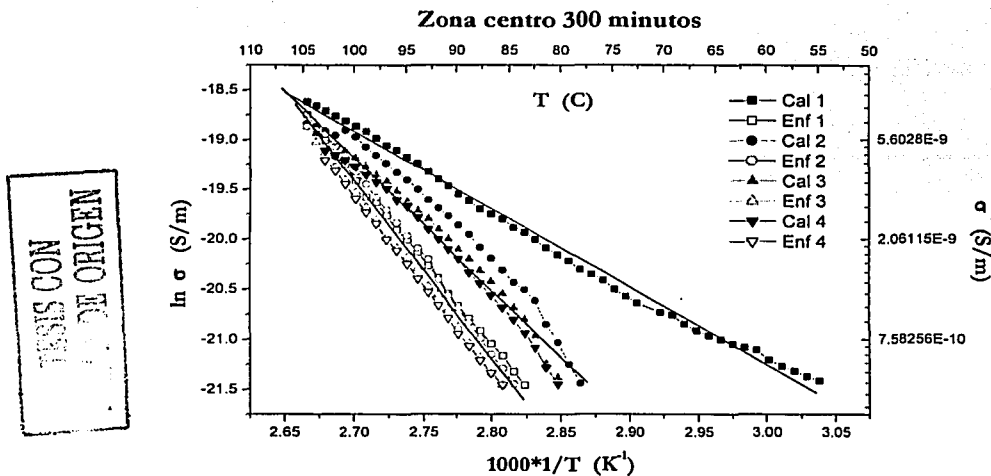


Figura 4.22 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 300 minutos de reacción.

Como se puede observar la Tabla 4.4 presenta un resumen de la conductividad, la energía de activación y temperatura de los polímeros sintetizados a diferentes tiempos de reacción en la zona centro. Los subíndices del 1-4 que se presentan, indican tanto los calentamientos como los enfriamientos que se llevaron a cabo en cada uno de los polímeros. El subíndice a, b y c indican intervalos de conducción que se tomaron de la gráfica partiendo de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo.

	T _{Inicial} (°C)	σ _{Inicial} (S/m)	T _{Final} (°C)	σ _{Final} (S/m)	E _a (eV)	T _{P. I.} (°C)
60 minutos						
Calentamiento _{1-3a}	69	1.5x10 ⁻¹⁰	86	4.3x10 ⁻¹⁰	0.799	86
Calentamiento _{1-3b}	86	4.3x10 ⁻¹⁰	102	1.8x10 ⁻⁹	0.968	86

Enfriamiento _{1,3a}	100	1.8×10^{-9}	85	3.1×10^{-9}	0.113	77
Enfriamiento _{1,3b}	85	3.1×10^{-9}	58	1.2×10^{-10}	1.36	77
120 minutos						
Calentamiento _{1,4}	50	4×10^{-10}	100	5.7×10^{-9}	0.708	
Enfriamiento _{1a}	100	1×10^{-8}	75	2.5×10^{-9}	0.302	70
Enfriamiento _{1b}	75	2.5×10^{-9}	50	4×10^{-10}	1.55	70
Enfriamiento _{2,4a}	100	5.2×10^{-9}	90	2.5×10^{-9}	0.703	90
Enfriamiento _{2,4b}	90	2.5×10^{-9}	75	1.9×10^{-9}	0.149	72
Enfriamiento _{2,4c}	75	1.9×10^{-9}	58	4×10^{-10}	1.22	72
150 minutos						
Calentamiento _{1,4}	70	4.4×10^{-10}	101	6.6×10^{-9}	1.03	
Enfriamiento _{1,2}	100	5.5×10^{-9}	65	4.2×10^{-10}	0.945	
Enfriamiento _{3,4}	100	4.5×10^{-9}	80	4.1×10^{-10}	1.41	
240 minutos						
Calentamiento ₁	55	5.5×10^{-10}	100	5.6×10^{-9}	0.838	
Calentamiento _{2,4}	80	5×10^{-10}	100	5.3×10^{-9}	1.15	
Enfriamiento _{1,4}	100	5×10^{-9}	85	5×10^{-10}	1.39	
300 minutos						
Calentamiento ₁	55	5×10^{-10}	105	8.4×10^{-9}	0.677	

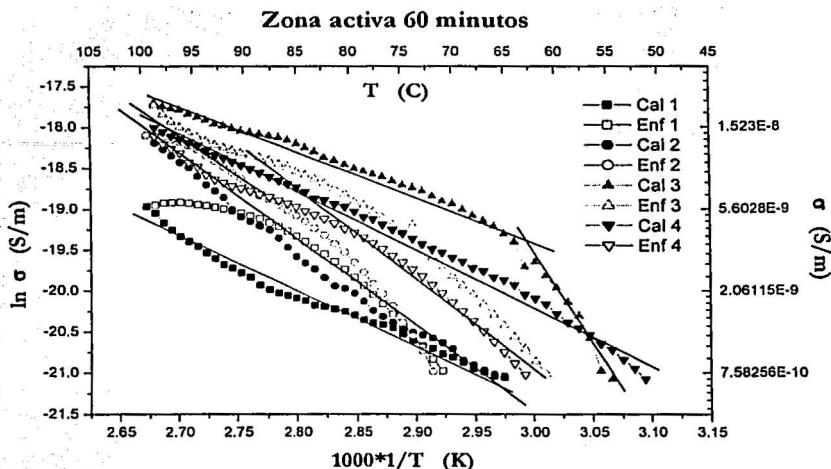
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Calentamiento _{2,4}	78	4.9×10^{-10}	105	6.7×10^{-9}	1.39	
Enfriamiento _{1,4}	105	7×10^{-9}	81	4.8×10^{-10}	1.55	

Tabla 4.4 Conductividad, energía de activación y temperatura promedio de la zona centro. La temperatura del punto de inflexión que se da en algunos polímeros esta representada por $T_{p,i}$.

Zona activa

El politiofeno sintetizado a 60 minutos de reacción presenta energía de activación similar tanto en el primero y cuarto calentamiento con valor de 0.596 eV. La conductividad en el primer calentamiento es de 7.1×10^{-10} S/m a 63 °C y de 5.8×10^{-8} S/m a 100 °C. En el cuarto calentamiento el intervalo de conducción aumenta y se encuentra entre 50 y 100 °C con conductividad de 7×10^{-10} S/m a 1.5×10^{-8} S/m, respectivamente. En el segundo calentamiento, la energía de activación aumenta en aproximadamente 50% teniendo un valor de 0.906 eV con conductividad a 63 °C de 7.3×10^{-10} S/m y de 1.3×10^{-8} a 100 °C. En el tercer calentamiento, al parecer la muestra adquiere humedad suficiente del medio como para presentar posiblemente dos mecanismos de conducción. El primero se observa entre 54 y 63 °C con conductividad de 7×10^{-10} S/m y de 3×10^{-9} S/m, respectivamente. La energía de activación promedio es de 2.05 eV. En el segundo mecanismo la energía de activación disminuye hasta 0.487 eV con conductividad de 3.7×10^{-9} S/m a 65 °C y de 2.2×10^{-8} S/m a 100 °C. El punto de inflexión se encuentra aproximadamente a 63 °C, como lo ilustra la Figura 4.23. El enfriamiento presenta muy posiblemente también dos mecanismos de conducción. Al calcular las energías de activación en los intervalos de 100 a 90 °C y de 90 a 67 °C, los valores obtenidos son de 0.862 eV y de 0.964 eV, respectivamente. La conductividad eléctrica promedio es de 1.5×10^{-8} a 100 °C, de 9×10^{-9} S/m a 90 °C y de 7.4×10^{-10} S/m a 67 °C, ver Figura 4.23.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.23 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 60 minutos de reacción.

El politiofeno sintetizado a 60 y 120 minutos de reacción se comporta como lo muestra la Figura 4.24. Con el calentamiento la conductividad eléctrica es mayor que con el enfriamiento. El acomodamiento de la estructura en la película conforme se incrementa la temperatura presenta diferentes tendencias, lo que ocasiona que se tenga diferente conductividad en la muestra. Con el primer calentamiento, el politiofeno presenta dos energías de activación, la primera es de 0.811 eV en un intervalo de temperatura entre 30 y 58 °C. La segunda energía de activación es de 0.458 eV, a partir de 55 °C en adelante con conductividad a 30 °C de 3.2×10^{-10} S/m, a 58 °C de 2.2×10^{-9} S/m y a 100 °C de 1.5×10^{-8} S/m. El segundo calentamiento también presenta dos mecanismos de conducción, el primero se observa entre 55 y 65 °C con energía de activación de 1.24 eV. La segunda energía de activación es de 0.581 eV a 68 y 100 °C. La conductividad a 100 °C es de 1.3×10^{-8} S/m y de 4.5×10^{-10} S/m a 53 °C. El tercer calentamiento presenta tres saltos en toda la región de conducción que parte desde 38 °C y conductividad de 3.2×10^{-10} S/m hasta 1.3×10^{-8} S/m a 100 °C. La primera energía de activación esta entre 38 y 47 °C y es de 0.211 eV, la segunda entre 48 y 64 °C de 0.933 eV, con conductividad eléctrica promedio de 4.2×10^{-10} S/m y de 1.4×10^{-9} S/m, respectivamente; y la tercera es de 0.581 eV a 65 y 100 °C. En los tres enfriamientos que se llevaron a cabo el comportamiento es

aproximadamente lineal en escala semilogarítmica con energía de activación de 1.12 eV y conductividad de 1.3×10^{-8} S/m hasta 3.9×10^{-10} S/m a 100 y 60 °C, respectivamente.

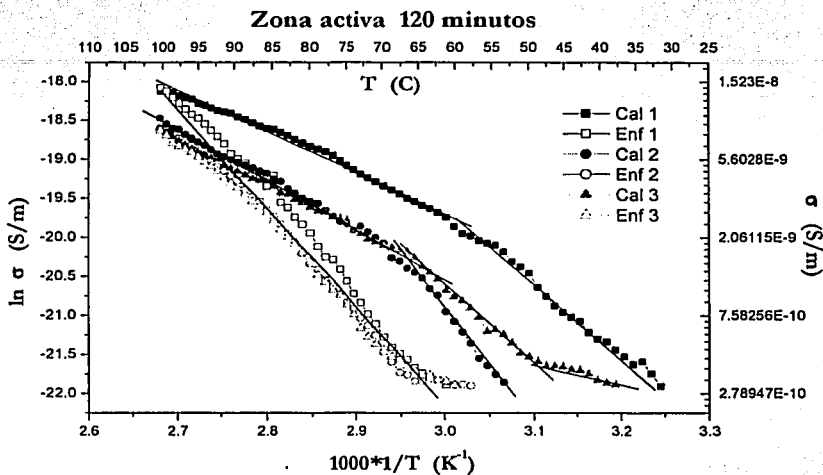


Figura 4.24 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 120 minutos de reacción.

La Figura 4.25 muestra la conductividad eléctrica del politiofeno sintetizado a 150 minutos de reacción en función de la temperatura. Al calentar la muestra, la energía de activación promedio es de 1.2 eV con conductividad eléctrica de 3.9×10^{-10} S/m a 81 °C y de 4.5×10^{-9} S/m a 110 °C. Como se puede observar en la Figura 4.25, el comportamiento de la muestra en los enfriamientos sugiere que posiblemente se puedan tener dos mecanismos de conducción en el segundo y cuarto enfriamiento. El primer mecanismo se da entre 110 y 88 °C con conductividad de 4.7×10^{-9} S/m a 110 °C y de 3.6×10^{-9} S/m a 88 °C, respectivamente. La energía de activación promedio es de 0.087 eV. Al seguir bajando la temperatura hasta 60 °C se tiene una conductividad de 3.8×10^{-10} S/m y energía de activación promedio de 1.34 eV. El punto de inflexión se presenta aproximadamente a 78 °C. El tercer enfriamiento presenta energía de activación de 1.34 eV con conductividad de 4.7×10^{-9} S/m a 103 °C y de 3.8×10^{-10} S/m a 88 °C. La muestra de politiofeno presenta este tipo de comportamiento muy posiblemente porque adquiere humedad al ser expuesta al medio ambiente.

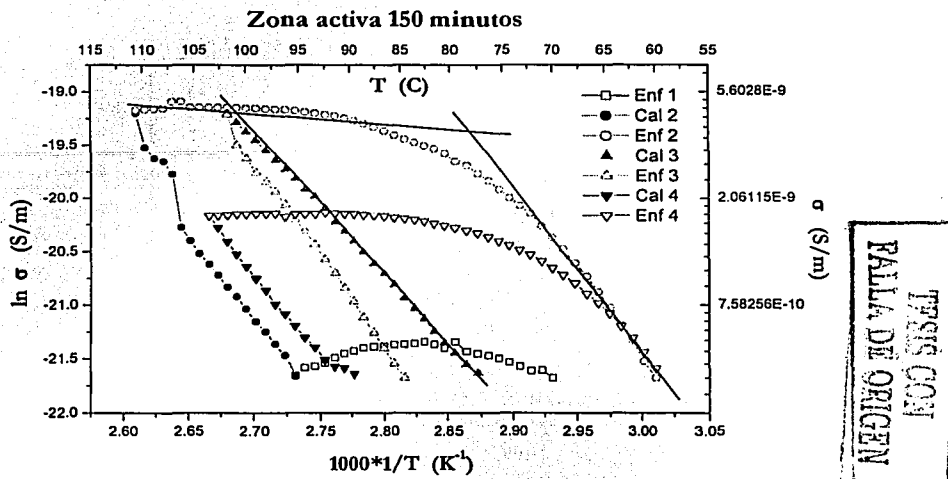


Figura 4.25 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 150 minutos de reacción.

A 240 minutos de reacción el poltiofeno presenta conductividad y energía de activación similar en todos los calentamientos y enfriamientos que se llevaron a cabo. Al ser calentada la muestra la energía de activación promedio es de 1.18 eV con conductividad eléctrica promedio de $1 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ a $79 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $1.2 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ a $103 \text{ }^\circ\text{C}$. En el enfriamiento, la conductividad es de $1.8 \times 10^{-8} \text{ S/m}$ a $103 \text{ }^\circ\text{C}$ y de $9.9 \times 10^{-10} \text{ S/m}$ a $86 \text{ }^\circ\text{C}$. La energía de activación promedio aumenta en un 30% con valor de 1.69 eV , como lo muestra la Figura 4.26. El poltiofeno a 240 y 300 minutos de reacción adquiere muy poca humedad del medio, pero tiene la desventaja de que el intervalo de conducción también disminuye.

La Figura 4.27 ilustra el logaritmo natural de la conductividad del poltiofeno en función de la temperatura a 300 minutos de reacción, presentando un crecimiento aparentemente lineal en relación con la escala semilogarítmica. Al ser calentada la muestra tiene conductividad a $104 \text{ }^\circ\text{C}$ de $7.9 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ y a $78 \text{ }^\circ\text{C}$ de $4.6 \times 10^{-10} \text{ S/m}$. La energía de activación promedio de la muestra es de 1.25 eV . En el enfriamiento, las películas adquieren una energía de activación de 1.55 eV . La conductividad es de $6.8 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ a $104 \text{ }^\circ\text{C}$ y de 4.6×10^{-10} a $83 \text{ }^\circ\text{C}$ aproximadamente. La conductividad del poltiofeno sube y baja aproximadamente por el mismo lugar que fueron calentadas y enfriadas, es decir, no presenta una histéresis muy marcada.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

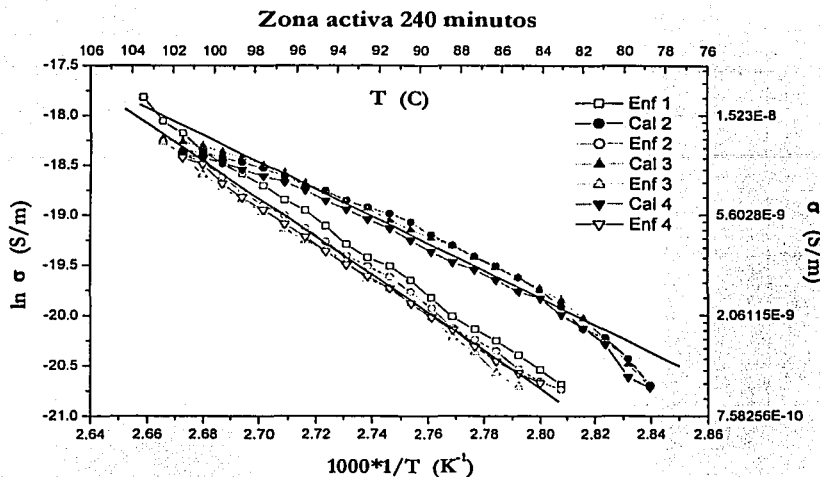


Figura 4.26 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 240 minutos de reacción.

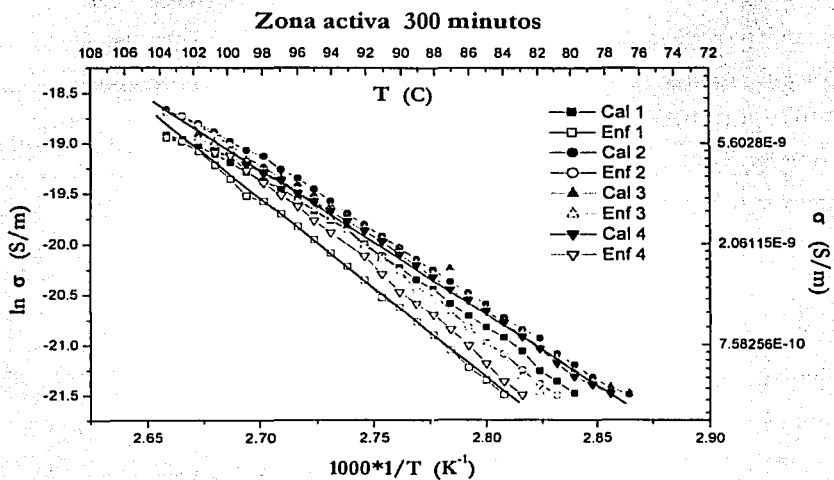


Figura 4.27 Conductividad de PTh en función de la temperatura a 300 minutos de reacción.

En la Tabla 4.5 se muestra la conductividad, energía de activación y temperatura de las películas de politiofeno sintetizado por plasma en la zona activa a diferentes tiempos de reacción. Los subíndices del 1-4 que se presentan, indican tanto los calentamientos como los enfriamientos que se llevaron a cabo en cada uno de los polímeros. El subíndice a, b y c indican intervalos de conducción que se tomaron de la gráfica partiendo de izquierda a derecha y de arriba hacia abajo.

	T_{Inicial} (°C)	σ_{Inicial} (S/m)	T_{Final} (°C)	σ_{Final} (S/m)	E_a (eV)	$T_{\text{P.I.}}$ (°C)
60 minutos						
Calentamiento ₁	63	7.1×10^{-10}	100	5.8×10^{-8}	0.596	
Calentamiento ₂	63	7.3×10^{-10}	100	1.3×10^{-8}	0.906	
Calentamiento _{3a}	54	7×10^{-10}	63	3×10^{-9}	2.05	63
Calentamiento _{3b}	65	3.7×10^{-9}	100	2.2×10^{-8}	0.487	63
Calentamiento ₄	50	7×10^{-10}	100	1.5×10^{-8}	0.596	
Enfriamiento _{1-4a}	100	1.5×10^{-8}	90	9×10^{-9}	0.862	90
Enfriamiento _{1-4b}	90	9×10^{-9}	67	7.4×10^{-10}	0.964	90
120 minutos						
Calentamiento _{1a}	30	3.2×10^{-10}	58	2.2×10^{-9}	0.811	59
Calentamiento _{1b}	61	2.7×10^{-9}	100	1.5×10^{-8}	0.458	59
Calentamiento _{2a}	55	4.5×10^{-8}	65	1.3×10^{-9}	1.24	67
Calentamiento _{2b}	68	1.5×10^{-9}	100	1.3×10^{-8}	0.581	67

TRAZO CON
 FALLA DE ORIGEN

Calentamiento _{3a}	38	3.2×10^{-10}	47	3.9×10^{-10}	0.211	49
Calentamiento _{3b}	48	4.2×10^{-10}	64	1.4×10^{-9}	0.933	63
Calentamiento _{3c}	65	1.6×10^{-9}	100	9.7×10^{-9}	0.581	63
Enfriamiento _{1,3}	100	1.3×10^{-8}	60	3.9×10^{-10}	1.12	
150 minutos						
Calentamiento _{2,4}	81	3.9×10^{-10}	110	4.5×10^{-9}	1.20	
Enfriamiento _{2,4a}	110	4.7×10^{-9}	88	3.6×10^{-9}	0.087	78
Enfriamiento _{2,4b}	88	3.6×10^{-9}	60	3.8×10^{-10}	1.34	78
Enfriamiento ₃	103	4.7×10^{-9}	88	3.8×10^{-10}	1.34	
240 minutos						
Calentamiento _{1,4}	79	1×10^{-9}	103	1.2×10^{-8}	1.18	
Enfriamiento _{1,4}	103	1.8×10^{-8}	86	9.9×10^{-10}	1.69	
300 minutos						
Calentamiento _{1,4}	78	4.6×10^{-10}	104	7.9×10^{-9}	1.25	
Enfriamiento _{1,4}	104	6.8×10^{-9}	83	4.6×10^{-10}	1.55	

Tabla 4.5. Conductividad, energía de activación y temperatura promedio de la zona activa. La temperatura del punto de inflexión que se da en algunos polímeros esta representada por $T_{P.I.}$.

El politiofeno sintetizado a diferentes tiempos de reacción adquiere conductividad de 10^{-8} S/m a 110 °C y de 10^{-11} S/m a 40 °C aproximadamente. Lo cual indica que el politiofeno se comporta dentro del régimen de los aislantes. Sin embargo, al calcular la energía de activación promedio de las

diferentes zonas y tiempos de reacción, se tiene que el material se comporta como un semiconductor, ya que la energía de activación oscila entre 0.1 y 2.0 eV, que coincide con lo que reporta Bhat [1-2]. Conforme se incrementa el tiempo de reacción el polímero se entrecruza más, por lo que se tiene menor grado de humedad en todas las zonas y una conductividad menor. Por otro lado, cada que se calienta la muestra su conductividad eléctrica decrece. Sin embargo, al ser enfriada en algunos casos la conductividad se mantiene más o menos constante dentro de intervalos reducidos de temperatura. Este efecto puede ser causado por un reacomodo de la estructura que con el calentamiento entra en un estado de relajación y reacomodo paulatino. Después de este estado, la conductividad decrece linealmente con la temperatura, lo cual justificaría los dos posibles mecanismos de conducción. La conductividad obtenida del politiofeno coincide con la que se reporta en la literatura, que es de 10^9 S/m aproximadamente [3-5].

Un estudio interesante como continuación a este trabajo sería dopar al tiofeno ya que la conductividad puede subir entre 6 y 9 ordenes de magnitud, dependiendo de las condiciones de procesamiento y el tipo de molécula que se le agregue al monómero.

4.3 Referencias

1. N. V. Bhat, D. S. Wavhal, *J Appl Polym Sci*, 70, 203-209, 1998.
2. L. M. H. Groenewoud, Transparent and conductive polymer layers by gas plasma techniques, Tesis de Doctorado, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 135, 2000.
3. H. S. Nalva, Handbook of organic conductive molecules and polymers, John Wiley and Sosn, New York, USA, 1997.
4. D. Fichou, Handbook of oligo- and polythiophenes, Wiley-Vch, Weinheim, Federal Republic of Germany, 1999.
5. J. E. Mark, Polymer data handbook, Oxford University Press, New York, USA, 1999.

Capítulo 5

Conclusiones

La polimerización por plasma es un método simple para producir películas delgadas sólidas, en la cual se pueden usar una diversidad de gases ya sean orgánicos y/o inorgánicos, los cuales pueden ser compuestos no convencionales para la polimerización. Sin embargo, esta técnica puede ser usada sólo en casos donde el reactante puede ser evaporado y condensado sobre cualquier sustrato al reaccionar con el plasma. La película polimérica obtenida no presentó unidades repetidas linealmente, sino que las cadenas pueden estar ramificadas y/o entrecruzadas. En muchos casos, numerosos radicales libres son atrapados y no pueden recombinarse rápidamente ocasionando cambios en las cadenas poliméricas. Al exponer el polímero al medio ambiente este puede reaccionar con la atmósfera del medio por los radicales libres que se generan en el proceso. Por lo que, la estructura de la película esta fuertemente relacionada con las variables de proceso y las condiciones de reacción.

Al sintetizar politiofeno por la técnica de polimerización por plasma, el crecimiento de las películas presenta una tendencia lineal, que puede ser por el equilibrio de cargas que se tiene en gran parte del reactor. En las zonas más energéticas se tiene mayor velocidad de crecimiento y un polímero más entrecruzado. Esto puede ser debido a que se llevan a cabo un mayor número de choques y recombinación entre partículas, ocasionado por la densidad electrónica que se tiene en estas zonas. En las zonas menos energéticas y conforme avanza el tiempo de reacción, la velocidad de crecimiento disminuye debido a que los electrodos que suministran la energía se impregnan de agentes químicos y esto cambia las condiciones eléctricas del sistema. Podría ser conveniente estudiar un sistema en el cual no se forme película en los electrodos, para incrementar el tiempo de reacción, sin que se afecte el equilibrio de energía dentro del sistema.

Los espectros infrarrojos permitieron localizar e identificar los principales grupos funcionales del politiofeno, así como las absorciones específicas y características de tres de las cuatro sustituciones posibles que se pueden llevar a cabo en el anillo de tiofeno. Al agrupar los polímeros por tiempo de reacción se encontró que conforme avanza el tiempo se adquiere la energía necesaria para llevar a cabo la asociación de enlaces, pero también el polímero tiende a entrecruzarse y recombinarse cada vez más. En el análisis por zonas se observa que en las zonas menos energéticas se tienen reacciones, combinaciones y uniones de enlaces más homogéneos. Sin embargo, las zonas que cuentan con un mayor flujo de energía tienen polímeros más entrecruzados. También existe un mayor número de partículas cargadas y dispersas en la cadena polimérica que no reaccionan.

El análisis elemental muestra una relación atómica de C/S de 4 a 1, lo que indica que el polímero obtenido puede ser politiofeno y derivados, ya que coincide con la relación atómica del tiofeno. Por otro lado, la relación atómica C/O indica que conforme se incrementa el tiempo de reacción, el polímero tiende a oxidarse cada vez menos. Sin embargo, si a la película se le aplica una fuente de energía externa, esto es si se calienta, esta tiende a oxidarse más fácilmente conforme avanza el tiempo de reacción. Lo cual indica que se tiene un reacomodo de las cadenas, lo que genera más sitios activos.

El análisis morfológico de los polímeros sintetizados por plasma muestran que en todas las zonas y a tiempos de reacción cortos, las películas mantienen la tendencia de adaptarse al relieve de la superficie en que crecen y presentan un crecimiento del polímero aparentemente por capas. Mientras que a tiempos de síntesis mayores y en la cercanía de los electrodos se tiene morfología rugosa, granular y pequeños aglomerados de polímero carbonizado, asociados a un mayor flujo de energía. La presencia de las partículas carbonizadas hace suponer que la morfología granular es característica de zonas con mayor densidad de energía.

La conductividad del politiofeno oscila entre 10^{-8} y 10^{-11} S/m aproximadamente, lo cual indica que el politiofeno se comportan como un aislante. Sin embargo, al calcular la energía de activación promedio se tiene que el material se comporta como un semiconductor, ya que la energía de activación oscila entre 0.1 y 2.0 eV. Esto puede deberse al entrecruzamiento que presenta el polímero y que al ser calentada la muestra se generan sitios activos en la cadena polimérica. Por otro lado, conforme se incrementa el tiempo de reacción el politiofeno es más resistente al ataque químico, y se tiene menor grado de humedad en todas las zonas y por lo tanto una conductividad menor.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Al ser calentado el material su conductividad eléctrica decrece; sin embargo, al ser enfriado, en algunos casos la conductividad se mantiene más o menos constante en un intervalo corto de temperatura. Este efecto puede ser originado por un reacomodo de partículas, ya que las partículas no están en estado excitado, sino que al no tener energía del medio, la molécula entra en un estado de relajación y reacomodo paulatino en toda la estructura polimérica. Después de este estado, la conductividad decrece logarítmicamente con la temperatura, lo cual justificaría los dos posibles mecanismos de conducción. También la zona en la cual se forma el polímero influye en las propiedades, puesto que tiende a oxidarse más rápidamente en las zonas más energéticas que en las que se tiene un menor flujo de energía.

Al tener una estructura con dos electrones π deslocalizados, como la del tiofeno, se puede tener un polímero con mejor conductividad eléctrica, pero el proceso no permite que se alineen estas deslocalizaciones, ya que la energía de la reacción puede llegar a ser tan alta que ocasiona que el polímero se entrecruce, quitándole oportunidad a una formación ordenada. Si se requiere de que el politiofeno se comporte como un material semiconductor o conductor, es necesario doparlo para que las cadenas no tengan ramificaciones y pueda alinearse más fácilmente generando segmentos por los cuales puedan desplazarse los electrones con mayor facilidad.

El estudio de los nuevos materiales indica que estos sustituyen cada vez en mayor medida a los considerados materiales convencionales. Concretamente, el desarrollo de los llamados semiconductores y conductores orgánicos ha permitido incorporar una propiedad como conductividad eléctrica elevada, que hasta ahora era exclusiva de los metales y de algunos otros materiales inorgánicos a los polímeros. Surge ahora una nueva tecnología, llamada conductores orgánicos que involucra a los polímeros. Estos materiales se caracterizan, por su ligereza, versatilidad y facilidad de procesado, lo que los hace muy atractivos en aplicaciones donde se puedan sustituir a los conductores tradicionales.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN