



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN  
CIENCIAS QUÍMICAS**

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN TRIBOLUMINISCENTE DE MEZCLAS  
POLIMÉRICAS DERIVADAS DE POLIANILINAS

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

JOSÉ CARMELO ENCINAS ENCINAS



TUTOR:  
Dr VÍCTOR MANUEL CASTAÑO MENESES

AÑO:  
2006



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.

# Agradecimientos

Expreso mi agradecimiento a las siguientes entidades que facilitaron sus instalaciones y equipos, así como la asistencia técnica de su personal académico.

Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, UNAM

Instituto de Física, UNAM

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales, Unison

Departamento de Investigación en Física, Unison

Facultad de Ciencias, UASLP

Instituto de Física, UASLP

Laboratorio de Polímeros Conductores y Reciclaje, Unicamp, Campinas, Brasil

Agradezco a CONACYT por la beca otorgada para los estudios de doctorado.

El proyecto se desarrolló principalmente en los laboratorios del Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada de la UNAM en el Campus Juriquilla, Qro.

# Índice

|  |      |
|--|------|
| Agradecimientos.....   | ii   |
| Índice.....  | iv   |
| Lista de figuras.....  | vi   |
| Lista de tablas.....   | vii  |
| Resumen.....   | viii |
| Capítulo 1 Introducción.....   | 1    |
| 1.1. Origen del término triboluminiscente.....                                     | 2    |
| 1.2. Materiales triboluminiscentes.....  | 2    |
| 1.3. Compuestos ópticamente activos.....   | 4    |
| 1.4. Aplicaciones de la investigación en TBL.....                                  | 5    |
| 1.5. Complejidad del problema.....   | 8    |
| Capítulo 2 Fundamentos teóricos y experimentales.....                              | 10   |
| 2.1. Métodos de aplicación de esfuerzos.....                                       | 10   |
| 2.2. Dispositivos de detección utilizados.....                                     | 12   |
| 2.3. Métodos para obtener el espectro de emisión.....                              | 13   |
| 2.4. Espectros de TBL de algunos materiales.....                                   | 14   |
| 2.5. Estructura cristalina y TBL.....  | 20   |
| 2.6. Mecanismos de TBL.....  | 21   |
| 2.6.1. Mecanismo de TBL de cristales orgánicos.....                                | 22   |
| 2.6.2. Mecanismo de TBL de cristales inorgánicos.....                              | 24   |
| 2.6.3. Mecanismo de TBL de haluros alcalinos irradiados con rayos X o gamma.....   | 25   |
| 2.6.4. Mecanismo de excitación de TBL en ZnS y otros materiales fluorescentes..... | 26   |
| 2.6.5. Emisión de TBL similar al mecanismo del láser.....                          | 27   |
| 2.6.6. Ruptura de enlaces moleculares.....   | 28   |
| 2.6.7. Complejos.....  | 29   |
| 2.6.8. Cristales dopados.....  | 30   |
| 2.6.9. Semiconductores.....  | 31   |
| Capítulo 3 Polianilina y sus propiedades.....                                      | 33   |
| 3.1. Polímeros electroconductores.....   | 33   |
| 3.2. Técnicas de procesamiento para polímeros electroconductores.....              | 34   |
| 3.3. Polianilina.....  | 36   |
| 3.4. Hipótesis del trabajo.....  | 40   |
| Capítulo 4 Objetivos.....  | 42   |
| Capítulo 5 Materiales y métodos.....   | 43   |
| Capítulo 6 Caracterización.....  | 45   |
| 6.1. Infrarrojo.....   | 45   |
| 6.2. Ultravioleta - visible.....   | 45   |
| 6.3. Fluorescencia.....  | 45   |
| 6.4. Análisis termogravimétrico.....   | 45   |
| 6.5. Termoluminiscencia.....   | 46   |
| Capítulo 7 Resultados.....   | 47   |
| 7.1. Caracterización de PANI : ADBS.....   | 47   |
| 7.1.1. Espectroscopía de infrarrojo.....   | 47   |

|                   |   |    |
|-------------------|---|----|
| 7.1.2.            | Espectroscopía de ultravioleta - visible .....                    | 49 |
| 7.1.3.            | Fluorescencia.....  | 49 |
| 7.1.4.            | Análisis termogravimétrico .....                                  | 54 |
| 7.1.5.            | Termoluminiscencia .....  | 55 |
| 7.2.              | Mezclas de PBMA con PANI:ADBS .....                               | 57 |
| 7.2.1.            | Espectroscopia de infrarrojo.....                                 | 57 |
| 7.2.2.            | Espectroscopia de ultravioleta - visible.....                     | 58 |
| 7.2.3.            | Fluorescencia.....  | 58 |
| Capítulo 8        | Construcción de un sistema de medición de triboluminiscencia..... | 60 |
| 8.1.              | Evaluación de triboluminiscencia.....                             | 62 |
| 8.2.              | Espectroscopia de triboluminiscencia.....                         | 68 |
| Capítulo 9        | Conclusiones .....  | 78 |
| Bibliografía..... |   | 80 |

## Lista de figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 2-1 Equipos utilizados para la aplicación de esfuerzos en cristales.....                              | 11 |
| Figura 2-2 Espectros de KBr obtenidos por diferentes técnicas (C.T. Butler 1966).....                        | 17 |
| Figura 3-1 Estructura base de la polianilina .....   | 36 |
| Figura 3-2 Mecanismo de polimerización de polianilina .....  | 38 |
| Figura 3-3 Formación de la sal de emeraldina .....   | 39 |
| Figura 7-1 Espectro de IR para polvo de PANI dopada con ADBS en pastilla de KBr.....                         | 47 |
| Figura 7-2 Espectro de IR para polvo de PANI desdopada en pastillas de KBr .....                             | 48 |
| Figura 7-3 Espectro de absorción UV-Vis para PANI:ADBS .....   | 49 |
| Figura 7-4 Barrido previo de excitación para la suspensión de PANI:ADBS .....                                | 50 |
| Figura 7-5 Barrido de emisión de PANI:ADBS excitando a 332 nm .....  | 50 |
| Figura 7-6 Barrido de emisión excitando a 364 nm .....   | 51 |
| Figura 7-7 Barrido de emisión excitando a 389 nm. ....   | 51 |
| Figura 7-8 Barrido síncrono con diferentes valores de $\delta$ .....   | 52 |
| Figura 7-9 Barrido previo adicionando NaOH.....  | 53 |
| Figura 7-10 TGA de PANI:ADBS .....   | 55 |
| Figura 7-11 Termoluminiscencia de PANI:ADBS.....   | 56 |
| Figura 7-12 Espectro de infrarrojo de mezclas de PBMA con PANI:ADBS.....                                     | 57 |
| Figura 7-13 Espectro de absorción UV – Vis para placas de PBMA – PANI:ADBS a diferentes concentraciones..... | 58 |
| Figura 7-14 Fluorescencia de PBMA – PANI:ADBS excitando a 300 nm.....  | 59 |
| Figura 8-1 Esquema del equipo de Triboluminiscencia .....  | 62 |
| Figura 8-2 Señal obtenida del fotomultiplicador con la muestra en reposo .....                               | 63 |
| Figura 8-3 Triboluminiscencia de PBMA con 70 % de PANI:ADBS .....  | 63 |
| Figura 8-4 Triboluminiscencia de PBMA con 10 % de PANI:ADBS .....  | 64 |
| Figura 8-5 Triboluminiscencia de PBMA con 5 % de PANI:ADBS .....   | 64 |
| Figura 8-6 Triboluminiscencia de PBMA sin PANI:ADBS .....  | 65 |
| Figura 8-7 Valores promedio de triboluminiscencia para diferentes muestras .....                             | 66 |
| Figura 8-8 Análisis espectral de filtros.....  | 69 |
| Figura 8-9 Espectro de triboluminiscencia de muestra de PBMA .....   | 70 |
| Figura 8-10 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 5 % de PANI:ADBS.....                                 | 71 |
| Figura 8-11 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 10 % de PANI:ADBS.....                                | 71 |
| Figura 8-12 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 50 % de PANI:ADBS.....                                | 72 |
| Figura 8-13 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 70 % de PANI:ADBS.....                                | 72 |
| Figura 8-14 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 340 nm .....                                | 74 |
| Figura 8-15 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 380 nm .....                                | 74 |
| Figura 8-16 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 410 nm .....                                | 75 |
| Figura 8-17 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 470 nm .....                                | 75 |

## Lista de tablas

|   |    |
|---|----|
| Tabla 5-1 Cantidades en gramos de PBMA y PANI:ADBS utilizadas en las mezclas..... | 44 |
| Tabla 8-1 Valores promedio de intensidad de TBL para PBMA – PANI:ADBS .....       | 65 |

## Resumen

En este trabajo de investigación se estudiaron las propiedades de triboluminiscencia (TBL) de una mezcla de polímeros. La triboluminiscencia es la emisión de luz por parte de un material al aplicarle un esfuerzo mecánico. La acción mecánica aplicada consistió en rayado del material con una punta de diamante. Para realizar los experimentos se construyó un equipo especial capaz de realizar la acción mecánica y detectar la emisión de luz manteniendo el sistema aislado de las fuentes externas de luz.

Se utilizó polibutímetacrilato (PBMA) como compuesto modelo y se mezcló con polianilina (PANI) que es un polímero electroconductor con propiedades optoelectrónicas que pueden influir en la actividad de triboluminiscencia. Se estudiaron mezclas a diferentes concentraciones y se obtuvo una aproximación al espectro de emisión de cada una de ellas.

La síntesis de polianilina utilizada fue con ácido dodecílbenzensulfónico (ADBS) como dopante. El ADBS le confiere a la polianilina mayor compatibilidad con los polímeros aislantes como el PBMA y mejora su mezclado evitando la segregación de polianilina

Se corroboró la síntesis de polianilina por técnicas de infrarrojo y ultravioleta – visible. La caracterización se realizó tanto en el polvo de polianilina sintetizada como en las mezclas preparadas con polibutímetacrilato.

Para comprobar las propiedades de emisión se utilizaron técnicas de fluorescencia y termoluminiscencia.

El análisis de resultados de TBL indica que la PANI:ADBS en altas concentraciones disminuye la intensidad de TBL en las mezclas, pero a concentraciones bajas puede proveer una herramienta apropiada para analizar los procesos de transferencia de energía que no son posibles de estudiar por la técnica convencional de fluorescencia.

# Capítulo 1

## Introducción.

Desde la antigüedad el hombre ha observado fenómenos extraños al romperse los materiales. Principalmente en lugares con muy poca o nula iluminación, como en la oscuridad de las minas, lugar en que era común la ruptura de rocas, se reúnen los requisitos para lograr percibir la emisión de una tenue luz. Se han encontrado reportes de mineros que observaron destellos de luz producidos durante rupturas y derrumbes dentro de las minas. La ruptura de rocas durante los terremotos también presenta el fenómeno de emisión de luz. Es sorprendente como la simple aplicación de presión a un sólido pueda dar como resultado la emisión de luz, pero este efecto ha sido conocido por más de cuatrocientos años. Cuando ciertos sólidos son sujetos a tensión arriba de ciertos niveles particulares, la emisión de luz sigue a su deformación<sup>1</sup>. La naturaleza del fenómeno ha permanecido en el misterio, a pesar de que algunos estudios se han realizado al respecto. El primer reporte científico de la emisión de luz es por parte de Francis Bacon en el año de 1605, quien reportó en sus escritos "Advancement of learning", que el azúcar dura al ser ágilmente raspada con una navaja desprende un destello de luz. Pero la TBL del azúcar debe seguramente haber sido observada antes del tiempo de Bacon, cuando la caña de azúcar fue introducida en Europa en el siglo doce. El primer azúcar que se fabricaba frecuentemente formaba una masa muy dura la cual tenía que ser sacada de los contenedores y alguna persona realizando esta tarea en la noche pudo casi con certeza haber observado la luminiscencia.<sup>2</sup>

Durante la década de 1657-1667 miembros de la academia del cemento de Florencia informaron que además de los pedernales existen otros cuerpos que al parecer son grandes conservadores de luz; al ser golpeados unos con otros o por rompimiento en la oscuridad, resplandecen. Tales como el azúcar blanca y Sal Gema; todos ellos al ser molidos en un mortero emiten luz tan intensa que claramente se percibe los lados del mortero y la forma de la mano. Ellos

evidentemente vieron la TBL como surgiendo de la liberación de luz previamente almacenada. Una posibilidad muy relacionada, a saber es que la TBL podría simplemente ser termoluminiscencia tribo inducida, fue considerada activamente hasta los años 1930<sup>2</sup>.

Si bien el fenómeno se ha observado y reportado desde hace tanto tiempo, el conocimiento de sus orígenes apenas se empieza a esclarecer y su estudio aplicarse en forma metódica desde hace apenas unas cuantas décadas.

### **1.1. Origen del término triboluminiscente**

El fenómeno de TBL se ha conocido con muchos otros nombres, tales como mecanoluminiscencia, piezoluminiscencia, fractoluminiscencia, luminiscencia por deformación y luminiscencia activada por estrés. El nombre triboluminiscencia fue acuñado por Wiedemann en 1888 para denotar la emisión de luz resultante de la fractura de materiales<sup>1</sup>; una opción un tanto desafortunada en vista del uso apropiado de la palabra tribo en, por ejemplo, tribología (del griego, tribo, fricción). Una opción más adecuada del nombre es Trennungslicht (del alemán, trennung, separación o apartado) la cual fue el nombre original para la emisión. Aparte de su adopción en unos pocos reportes aislados, Trennungslicht (o Trennungsleuchten) ha dado paso a triboluminiscencia.

### **1.2. Materiales triboluminiscentes**

Durante el siglo dieciocho, hubo muchos reportes sobre el comportamiento de TBL en una gran variedad de minerales. Un artículo del período, es el del alfarero Thomas Wedgwood escrito en el año de 1792 titulado “Experimentos y observaciones sobre la producción de luz a partir de diferentes cuerpos, por calentamiento y por desgaste”. No es del todo sorprendente que contenga muchas observaciones sobre las propiedades de TBL de varios tipos de cerámicas. También contiene un buen resumen de los primeros trabajos. El valor principal de los primeras investigaciones del siglo dieciocho es que condujeron la compilación de listas extensas de materiales triboluminiscentes las cuales aún son interesantes

de revisar, particularmente cuando contienen una indicación del color de la emisión de TBL a juzgar por la vista adaptada a la oscuridad<sup>2</sup>.

A principios del siglo XX se publicaron algunas revisiones sobre el tema que incluían numerosas listas de materiales TBL, una de ellas fue hecha por Gernez (1908), cuya lista de 118 compuestos TBL contiene 74 sales inorgánicas y 26 sales metálicas de ácidos orgánicos<sup>3</sup>, a partir de estos resultados concluyó que la propiedad de TBL no es especialmente manifestada por sustancias orgánicas como había sido propuesto por Tschugaeff. Para el año 1920 hay aproximadamente de cuatrocientos a quinientos materiales TBL diferentes conocidos<sup>2</sup>. Todo este trabajo fue, por supuesto, realizado visualmente con la vista del observador adaptada a la oscuridad. Además de su sensibilidad, las observaciones a simple vista están limitadas al tiempo de respuesta del ojo.

En la década de 1950 los tubos fotomultiplicadores (PMT) entraron en uso en el trabajo de TBL y usando este tubo, Wolf et al.<sup>4</sup> en 1952 probó 1883 materiales de los cuales 451 resultaron ser activos a TBL, los materiales probados incluían 154 orgánicos, 16 minerales, 93 orgánicos alifáticos y 188 orgánicos aromáticos; Muchos de estos compuestos se pueden encontrar en compilaciones anteriores. Ellos concluyen que de manera burda la mitad de todos los materiales inorgánicos probados así como de una cuarta a una tercera parte de todos los materiales orgánicos son activos a TBL<sup>5</sup>.

Los primeros materiales observados que presentaban el fenómeno de triboluminiscencia fueron cristales orgánicos e inorgánicos. El azúcar es uno de los cristales importantes en la historia de TBL y uno de los primeros compuestos estudiados. Otros disacáridos que son activos a TBL son la maltosa y lactosa mientras que la celobiosa no es TBL<sup>6</sup>.

Entre los ejemplos de cristales orgánicos TBL se pueden mencionar los cristales simples de ácido tartárico, tartrato de amonio, sulfato de litio monohidratado y ácido cítrico monohidratado crecidos a partir de soluciones acuosas de los materiales grado reactivo<sup>7</sup>.

El cuarzo es otro material que ha sido intensamente estudiado por sus propiedades triboluminiscentes. También lo son las sales de haluros alcalinos después de ser irradiadas con rayos X o gamma las cuales están relacionadas con la presencia de centros de color.

En materiales amorfos los reportes de TBL son escasos pero se tienen algunos informes de algunos polímeros como PMMA<sup>8</sup>, polivinilidenofloruro<sup>9</sup> y nylon 6<sup>10</sup>. Por lo tanto presumiblemente no es debida a la “dislocación de defectos” frecuentemente sugerida como la causa de emisión en sólidos cristalinos.

Una revisión general fue realizada por Nakayama<sup>10</sup> utilizando materiales de diversos tipos tales como: metales, cerámicos, vidrio, películas de óxido de aluminio anódico, nitruro de sílice, polímeros y mica. Clasificó los materiales por sus propiedades eléctricas dividiéndolos en conductores, semiconductores y aislantes. Observó que la cantidad de fotones emitidos disminuye en el orden de aislantes > semiconductores > conductores. Indicando que entre los materiales estudiados aquellos que tienen mayor resistencia para la conducción eléctrica presentan mayor intensidad de TBL.

Diferentes teorías se han presentado respecto a las características que un material debe de tener para ser triboluminiscente, algunas de ellas se mencionan en los siguientes párrafos.

### **1.3. Compuestos ópticamente activos**

Una propuesta de Andreocci y de Tschugaeff en el año de 1901 dice que cuando dos formas ópticamente activas de una sustancia son TBL la modificación racémica (mezcla a partes iguales de enantiómeros) en general no es TBL<sup>3</sup>. Esto generalmente no es verdad aunque parece aplicar en ciertas instancias, por ejemplo, en ácido tartárico.

Gernez<sup>3</sup> señaló que hay seis auténticos casos excepcionales que se ajustan a la regla anterior comparados con un gran número en oposición. El ácido tartárico es

uno de los compuestos que obedecen la regla, mientras que los tartratos ácidos de sodio y potasio no lo hacen. De sus resultados es evidente que no puede haber ninguna relación directa y firme entre la simetría molecular y TBL.<sup>11</sup>

Un estudio de TBL en una variedad de azúcares incluyendo mono y disacáridos mostró que la glucosa presenta TBL mientras que sus estereoisómeros manosa y galactosa no, indicando que la presencia o ausencia de TBL es probablemente una función de la estructura cristalina o del empaquetamiento de las moléculas en el cristal y no del tamaño<sup>6</sup>.

De las observaciones anteriores Walton<sup>2</sup> concluye que si un compuesto es ópticamente activo y uno de los isómeros presenta TBL el otro puede o no puede presentar TBL.

#### **1.4. Aplicaciones de la investigación en TBL**

Inicialmente el efecto de triboluminiscencia se propuso como un posible indicador de las fallas y creación de grietas en construcciones, edificios y grandes estructuras. El desarrollo de un recubrimiento que fuera fácil de aplicar con propiedades triboluminiscentes podía ser una solución en la detección de la creación de grietas repentinas en una estructura y en la prevención de desastres por fallas mecánicas y derrumbes. La detección de una simple emisión de luz sería fácil sin necesidad de conexiones o accesorios complicados para la identificación de señales más complejas como en el caso de los materiales piezoeléctricos.

El estudio de la TBL no ha alcanzado un gran desarrollo y algunos investigadores opinan que se encuentra todavía en su etapa de inicio. Los materiales desarrollados aún no tienen emisiones de luz de gran intensidad y los métodos de síntesis son complejos requiriendo equipos costosos para su aplicación.

A pesar de ello el estudio de la velocidad, tensión de fractura y dirección de propagación en creación de grietas a una microescala ha sido posible utilizando el fenómeno de TBL.

La TBL puede ser usada como un método auto indicador conveniente para la investigación de la fractura de los sólidos. La luz emitida cuando un sólido es deformado provee un método auto indicador de supervisión de los procesos microscópicos y macroscópicos que están ocurriendo en el sólido durante su deformación. Muchas propiedades de las fisuras, tales como presión y temperatura cercanas a la punta, y el tiempo de relajación de la tensión cercana a la punta de fracturas móviles, pueden ser entendidas satisfactoriamente con la ayuda de investigaciones de TBL<sup>12</sup>. Para cristales en los cuales aparece TBL en las regiones elástica y plástica, puede ser una técnica útil para el estudio de la dinámica de dislocaciones. Como la medida de la intensidad de TBL puede hacerse a intervalos de tiempo tan cortos en la escala de nanosegundos, puede proporcionar una herramienta óptica sensible para estudiar la dinámica de fractura resuelta en el tiempo.

Chandra y Zink<sup>7</sup> utilizaron dos tipos de gráficas; una de intensidad de emisión y otra de duración de TBL ambas como una función de la velocidad de impacto de un pistón en un cristal, para calcular la velocidad de creación de grietas en cristales de azúcar bajo esfuerzos de compresión repentina. Propuso que como la TBL ocurre durante los movimientos de las grietas en cristales, el fenómeno puede ser útil en estudios de dinámica de fractura, también puede proveer una prueba de la propagación de una fractura por luminiscencia auto-excitada y complementar las técnicas de luminiscencia de defectos.

Una curva R para una propagación rápida de una fractura en un sistema de tensión compacta se obtuvo usando un material cerámico triboluminiscente  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  dopado con europio<sup>13</sup>. El llamado comportamiento de curva R de fractura larga se ha medido bajo condiciones subcríticas. La mayoría de las investigaciones han empleado un microscopio desplazable para medir la longitud de la fractura en forma precisa. Podría, sin embargo notarse que la falla toma lugar catastróficamente en una aplicación a un sistema real. El área de la punta de la muesca se fotografió a una velocidad de 30 fotos por segundo, permitiendo una medición precisa del avance de la grieta para cada exposición. La meta final para

los materiales TBL es desarrollar pinturas luminosas o películas para recubrimientos que puedan ser aplicadas a las superficies de especímenes cerámicos de estructuras convencionales. Tecnologías tales como pintura y recubrimiento por Deposición Pulsada por Láser (PLD) están actualmente bajo investigación.

El mismo material se utilizó para tener una imagen directa de la distribución de esfuerzos al aplicarle una carga en una máquina de pruebas mecánicas, fotografiando la emisión de luz con una cámara de dispositivo acoplado de carga intensificado (ICCD)<sup>14</sup>. Se observó que la intensidad de TBL se incrementa exponencialmente desde el centro de la muestra y el esfuerzo de compresión simulado es consistente con la intensidad de TBL.

Como se ha encontrado que, generalmente, los cristales sin centro de simetría exhiben TBL, este aspecto puede ayudar en la verificación de grupos espaciales en cristales.

Haneman y McAlpine<sup>15</sup> encontraron que la TBL de semiconductores puede usarse para determinar sus energías de brecha prohibida y para entender los defectos de superficie y estructura electrónica de las superficies de reciente creación. Tokhmetov y Vettergren usaron TBL para determinar la energía de activación de rompimiento de enlaces químicos inducidos por fluctuación en sólidos.

Se ha propuesto un método basado en TBL para supervisar los procesos de reducción de tamaño en molinos de agitación de esferas; el análisis de rompimiento en estos sistemas es problemático porque es muy difícil distinguir agregados de partículas primarias y únicamente el esfuerzo de partículas primarias entre esferas de molienda provoca los impulsos de TBL<sup>16</sup>.

El estudio de la TBL en tejidos orgánicos se ha propuesto como una aproximación al entendimiento de procesos biológicos que resultan complejos<sup>17</sup>. La emisión de luz muy débil en UV y visible se ha observado durante varios años de diferentes sistemas biológicos como las células de levadura y germinados de soya y se ha

atribuido a la ruptura de enlaces de moléculas orgánicas durante el proceso de división celular o mitosis. Existe una gran cantidad de trabajo en el tema de la llamada radiación mitogénica y los biofotones. Este fenómeno se ha relacionado con enfermedades como el Alzheimer donde ocurren rompimientos proteolíticos de glucoproteínas y en enfermedades como el cáncer en la cual cambios drásticos en el comportamiento de las células pueden ser inducidos por radiación con luz UV. El análisis de rompimientos biológicos puede ser complejo por lo que se propone obtener información relevante a partir de rompimiento por métodos físicos.

Como la TBL es producida durante la deformación mecánica de sólidos, los dispositivos necesarios para su excitación deben de ser baratos a la vez de simples. Sería interesante si la inherente simplicidad conduce a modernas aplicaciones. La TBL ha de ser investigada en muchas nuevas áreas, y ha de ser correlacionada con otros fenómenos similares producidos durante la deformación de sólidos. Futuras investigaciones de TBL en polímeros, metales, aleaciones, vidrios, minerales, semiconductores y en huesos pueden resultar interesantes.

### **1.5. Complejidad del problema**

Al embarcarse en el estudio de TBL se está investigando lo que al parecer es un proceso extremadamente complejo. Hay muchas cosas desconocidas. Al romper un cristal – a menudo en una forma indeterminada – entran en juego procesos elásticos, plásticos y de fractura. En las puntas de las grietas en desarrollo existirán altos esfuerzos locales y temperaturas. Se forman superficies vírgenes. Se producen potenciales eléctricos vía planos de fractura cargados, por el movimiento de dislocaciones de carga o aún vía contacto de diferencia de potenciales entre los cristales y la herramienta de ruptura (carga por fricción). Además debe de considerarse el ambiente del cristal; en especial la naturaleza y presión de los gases circundantes. Con tantas incertidumbres no es de sorprender que relativamente se haya hecho poco progreso hacia el entendimiento del mecanismo responsable de la excitación de TBL. Virtualmente el único mecanismo de confianza que puede ser reglamentado es que el promedio de energía mecánica suministrada por átomo de un cristal que es tensionado hasta el punto

de fractura (típicamente es  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  eV) es suficiente para excitar un átomo directamente en la emisión de luz visible o para liberar un electrón de un centro de atrapamiento. Aún si fuera suficiente para liberar tal electrón (la radiación resultante podría ser llamada termoluminiscencia tribo inducida) los fonones a temperatura ambiente (energía media alrededor de  $kT = 10^{-2}$  eV) podrían tener vacías esas trampas desde hace mucho tiempo<sup>2</sup>.

Entre los varios tipos de luminiscencia como posibles fuentes de emisión de TBL son quimioluminiscencia (siguiendo la oxidación de superficies vírgenes formadas en la fractura), catodoluminiscencia (debido a electrones liberados de una superficie sobre una superficie vecina), emisiones de descarga de gases (siguiendo el rompimiento dieléctrico de el aire circundante), fotoluminiscencia (bajo excitación ultravioleta), termoluminiscencia y electroluminiscencia. Aparte de la catodoluminiscencia, se ha encontrado que una o más de estas formas de luminiscencia están involucradas en la emisión de TBL de muchos materiales. Sin embargo –y esto es probablemente uno de los aspectos mas excitantes de los estudios de TBL- se han encontrado líneas espectrales al fracturar cristales de ciertos compuestos orgánicos las cuales no pueden atribuirse con facilidad a alguna de esas otras formas de luminiscencia<sup>2</sup>.

Se han realizado investigaciones interesantes en diversos campos de TBL y también muchas aplicaciones se han propuesto, por lo que resulta motivante el estudio de nuevos materiales que pudieran proporcionar un mejor entendimiento del fenómeno.

La observación y estudios de TBL han presentado serias dificultades experimentales, mientras que el tratamiento teórico ha sido únicamente desarrollado para materiales cristalinos. En polímeros el trabajo es escaso debido principalmente a la dificultad para elaborar una teoría del origen de la emisión en materiales amorfos. En este trabajo se pretende contribuir al entendimiento del mecanismo de emisión en polímeros al investigar el comportamiento de TBL adicionando un compuesto con propiedades optoelectrónicas al polímero estudiado.

## Capítulo 2

### Fundamentos teóricos y experimentales

#### 2.1. Métodos de aplicación de esfuerzos

Se han ideado diversos equipos durante la historia de los experimentos de TBL, algunos particularmente ingeniosos. Otros que permiten la exposición del instrumento registrador durante un tiempo suficiente para lograr buenas lecturas en los primeros detectores. Para el estudio del rompimiento de cristales de azúcar se desarrolló un sistema en el cual una corriente de aire propulsaba cristales a alta velocidad sobre una placa de cuarzo normalmente colocada directamente frente a la entrada de una ranura de un espectrómetro Figura 2-1a. De acuerdo con el diseño, los impactos repetidos de los cristales en la placa prevenían automáticamente cualquier acumulación de polvo del cristal, el cual podría formar una pantalla opaca. Una técnica relacionada con la anterior es la llamada molino espiral en la cual seis corrientes de aire de alta velocidad se dirigen para caer a lo largo de los bordes de un hexágono regular. Los cristales dirigidos con la corriente de aire espiral colisionan con otros que ya se encuentran en la espiral. La ventaja de esta técnica es que las fracturas se producen por el impacto entre materiales similares, eliminando de esta forma la posibilidad de efectos debido al contacto con diferentes potenciales. Para el estudio de materiales semiconductores se utilizó una técnica de chorro de arena a presión con varios polvos abrasivos tales como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{SiO}_2$ , lava molida, polvo de acero y polvo de los mismos materiales a ser estudiados<sup>18</sup>, también se utilizaron diferentes gases propulsores tales como aire,  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ , He, Ar y  $\text{CO}_2$ . Usando un dispositivo mostrado en la Figura 2-1b en el cual una aguja de acero o zafiro impacta con energía conocida en la superficie de un cristal. Los impactos ocurren una vez por revolución de la leva y la energía del impacto es controlada cambiando la carga en la aguja. Puede asegurarse que se impacta en una región virgen del cristal al avanzar la platina corrediza en la cual está montado el cristal entre cada impacto. Todo el equipo

puede ser montado dentro de una cámara de vacío y la temperatura de la muestra puede modificarse por medio de un plato calefactor localizado debajo de la muestra. La desventaja de esta técnica es que la luz se emite en una serie de explosiones discretas. Cuando se requiere de una intensidad de luz casi constante (como en un espectrómetro de barrido) es más recomendable una máquina de molienda si se tienen disponibles cristales grandes del material<sup>2</sup>.

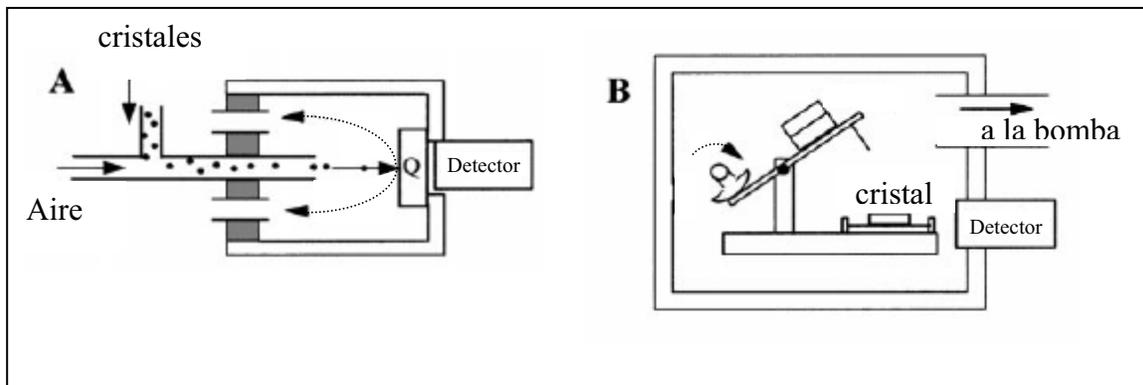


Figura 2-1 Equipos utilizados para la aplicación de esfuerzos en cristales

Hay, por supuesto, muchos otros métodos para fracturar cristales. Entre los más utilizados está el de dejar caer pesos determinados desde una altura específica colocando el detector cerca de la muestra en forma inclinada<sup>19</sup>.

Chandra<sup>12</sup> también utilizó la técnica de dejar caer pesos hasta de 800 g sobre cristales de azúcar de 6 x 4 x 4 mm colocando el cristal sobre una placa de vidrio limpia y transparente montada sobre una plataforma de madera con una ranura. Bajo la ranura y montado en forma separada se colocó el detector. Esta técnica fue mejorada después al cambiar la caída del peso por un equipo de aire comprimido que disparaba un émbolo de acero con una velocidad controlada<sup>7</sup>. La presión de aire se varía hasta 400 psi. Cambiando la presión la velocidad de impacto del pistón pudo cambiarse desde valores muy bajos hasta aproximadamente 500 cm / s. Un transductor HP se unió al pistón para medir su velocidad. Reynolds<sup>9</sup> montó las muestras a ser estudiadas directamente sobre el cilindro plástico usado normalmente como escudo enfriador del sensor. Para provocar el esfuerzo utilizó la presión directa con la mano, dando ligeros toques

con un martillo de plástico y también dejó caer objetos de peso conocido. Otro método muy utilizado consiste en dejar caer los cristales en nitrógeno líquido donde el choque térmico provoca que se estrellen.

Para la deformación de cristales de haluros alcalinos se utilizó una mesa para pruebas mecánicas<sup>20</sup>, con velocidad de compresión de 0.07 cm / min en un aparato consistente de un pesado travesaño de aluminio dirigido por tornillos dobles.

Las mediciones simultáneas de la TBL contra compresión y la fuerza aplicada contra compresión de un solo cristal se llevaron a cabo usando una mesa para pruebas mecánicas modelo Instron adaptada con una jaula de compresión. La compresión de los cristales se midió usando un transductor de diferencia variable lineal (LVDT) Modelo No. 025 MHR, cuya constante de calibración fue 2530 mV / mm. La carga sobre el cristal se midió por una celda de carga Lebow con capacidad de 907.2 kg.

En un estudio realizado a fibras naturales se utilizó un aparato para estirarlas y romperlas<sup>17</sup>, la técnica consiste en sujetar las fibras entre dos mordazas sobre un pequeño dispositivo de precisión y gradualmente incrementar la separación de las mordazas por la acción de un tornillo. Kitamura y cols.,<sup>21</sup> utilizaron un procedimiento muy simple para activar la TBL, ellos únicamente friccionaron cristales derivados de carbazoles sobre un envase de vidrio enfrente del monocromador. Un método que ha sido utilizado por varios investigadores es la fricción de cilindros de material rotándolos contra una varilla de metal<sup>8,14</sup>. También se detecta la emisión de fotones por daño tribológico de la superficie utilizando un cono de diamante sobre un plato rotatorio<sup>10</sup>.

## **2.2. Dispositivos de detección utilizados.**

Las primeras observaciones en los experimentos de TBL fueron realizadas a simple vista con los ojos adaptados a la oscuridad. Para lograr las emisiones suficientemente intensas se utilizaron grandes cantidades de material y métodos

de ruptura de gran energía. Uno de los últimos experimentos con estas características fue el realizado a materiales semiconductores utilizando un propulsor de materiales abrasivos. Las observaciones a simple vista se complementaron en esta ocasión con observaciones en el infrarrojo utilizando un dispositivo recolector tipo televisión sensible hasta cerca de 2 micrones<sup>18</sup>. Haneman<sup>15</sup> utilizó detectores que son capaces de detectar luz a diferentes frecuencias; detector fotovoltaico de sílice con corte de baja energía alrededor de 1 eV, detector de InSb con sensibilidad pico a 0.3 V con ventana de zafiro con corte a 0.21 eV, y un detector fotoconductor y sensibilidad pico a 0.19 eV.

La emisión de triboluminiscencia en la mayoría de los casos es extremadamente débil por lo que los dispositivos para su detección deben de ser muy sensibles. Los dispositivos mas utilizados son tubos fotomultiplicadores que constan de varios dínodos para amplificar la señal. Recientemente se ha logrado detectar fotones provenientes de TBL utilizando cámaras ICCD y obtener imágenes al romper materiales cristalinos dopados con iones de lantánidos los cuales presentan la emisión en forma más intensa<sup>22</sup>.

La señal generada por el tubo fotomultiplicador es tratada por diferentes medios para poder ser capturada y analizada. En algunas ocasiones se utiliza una serie de amplificadores antes de alimentarla a un integrador, convertir a señal digital por un convertidor de señal analógica a digital y conectar por medio de una interfaz a una unidad de procesamiento (CPU) la cual analiza las señales<sup>10</sup>. En otros casos la señal del fotomultiplicador se conecta a un contador de fotones controlado por computadora<sup>23</sup>.

### **2.3. Métodos para obtener el espectro de emisión.**

La baja intensidad de la TBL emitida por la mayoría de los materiales descarta el uso de un espectrómetro convencional, sin embargo, la espectroscopia ha jugado un papel importante en el conocimiento de la naturaleza de la emisión de TBL;. Inicialmente se usaron filtros de color para medir el espectro de emisión. Posteriormente se utilizaron espectrómetros con películas fotográficas de alta

sensibilidad o monocromadores con tubos fotomultiplicadores para grabar el espectro de TBL.

La primera persona en fotografiar el espectro TBL del azúcar y otros cristales fue Longchambon en 1922. Para el espectro de TBL del azúcar, trituró cerca de 5 kg de cristales y le tomó 4 h de tiempo de exposición; y para el espectro del sulfato de cobre fueron necesarios cerca de 25 Kg de los cristales y un tiempo mayor de exposición<sup>24</sup>. Si únicamente se requieren mediciones espectrales aproximadas – tales como en materiales apantallados contra una simple luminiscencia de descarga de gases (la cual en aire es predominantemente debajo de 480 nm) – es adecuado un filtro apropiado montado enfrente de un fotomultiplicador. Se puede fabricar una versión más barata colocando entre dos tapas un filtro de gelatina entre una hoja de película de alta velocidad y una placa de vidrio, contra la cual se quiebra el material. Un método muy similar, pero usando una batería de filtros cortados en tiras delgadas fue utilizado primero por G. Weiser<sup>25</sup>. Haneman utilizó una serie de filtros ópticos para obtener el espectro de fibras naturales<sup>17</sup>.

#### **2.4. Espectros de TBL de algunos materiales**

Una forma de estudiar los orígenes de la emisión de luz es analizando su espectro, lo cual nos puede dar alguna pista sobre los posibles mecanismos de emisión.

Los espectros de TBL de muchos cristales orgánicos, tales como trifenilamina, hexafenilcarbodifosforano, acenafteno, coumarina, fenantreno, resorcinol (m-hidroxifenol), m-aminofenol, sulfato de cinconina dihidratado (alcaloide), y salicilato de colestienilo, se asemejan a su correspondiente espectro de fotoluminiscencia (PL)<sup>26,27</sup>

Los espectros de triboluminiscencia obtenidos de cristales de compuestos derivados de carbazoles son casi idénticos a los correspondientes de fotoluminiscencia<sup>21</sup>.

Nowak<sup>28</sup> reportó el espectro de TBL de N-isopropil carbazol con una fina estructura vibracional alrededor de 385, 412, 435 y 465 nm. El espectro no concuerda con el de PL de N-alkilcarbazol en estado sólido.

Los espectros de TBL de los cristales que no exhiben otro tipo de luminiscencia, p. Ej. sacarosa, ácido tartárico, asparagina (amino ácido), sal de roca, manitol (polihidroxiálcohol derivado del monosacárido manosa (aldohexosa)), son similares al espectro de descarga de los gases circundantes. El espectro de TBL de ciertos cristales, tales como sacarina impura, óxido de trifenilfosfina bromuro de manganeso, trifenilmetano, etc., consisten de la combinación de ambos espectros de descarga de gases y PL. Cuando el espectro de TBL de tales cristales se toman en atmósfera de CO<sub>2</sub> o en vacío, la emisión del nitrógeno es suprimida, y el espectro de TBL consiste de únicamente la luminiscencia del estado sólido<sup>24</sup>.

El espectro de TBL de un complejo de carborano de Hafnio es diferente del espectro característico de las descargas de gases y es similar en forma a su espectro de PL de estado sólido. El máximo de TBL a 435 nm se corre hacia el rojo 15 nm con respecto al máximo de PL, lo que se toma como indicación de que la naturaleza de los estados excitados emisores debe de ser diferente. El compuesto de carborano también se probó para electroluminiscencia (EL). Las mediciones de EL se hicieron incorporando el complejo en poli(N-vinilcarbazol) (PVK) que es un polímero transportador de huecos, con varias concentraciones de 0.5 a 5%. En el espectro de PL y EL es esencialmente el mismo aparece un pico mayor a 530 nm que está corrido al rojo 110 nm del máximo de PL del complejo de carborano puro (420 nm) o 120 nm para la película pura de PVK (410 nm)<sup>29</sup>.

Los espectros de TBL de NaCl, LiF, NaF, sulfato de litio, sulfato de cobre pentahidratado, etc. son similares al espectro de descarga de los gases circundantes. El espectro de TBL de nitrato de uranilo hexahidratado consiste de ambos descarga de gases y PL.

En un estudio de fibras naturales se detectó luminiscencia en el intervalo visible. En papel, algodón y lana la emisión está centrada a 2.45 (504 nm) y 3.1 eV (398

nm), por lo que puede ser posible alguna contribución de nitrógeno, aunque sería de escasa y de pequeñas consecuencias para el espectro total. Las bandas de emisión de nitrógeno están entre 2.8 (440 nm) y 3.4 eV (363 nm). También se observó un pico común a 2.0 eV (617 nm)<sup>17</sup>.

Chapman y Walton<sup>30</sup> reportaron que el espectro de TBL de cristales de calcita dopada con Tb, Dy, Sm y Eu es similar a la PL de baja temperatura.

Los espectros de haluros alcalinos irradiados tienen amplias bandas centradas en longitudes de onda particulares<sup>20</sup>. La  $\lambda_{\max}$  correspondiente al espectro de TBL está directamente relacionada con el cuadrado de las constantes de red de los cristales. El espectro de TBL no cambia al repetir los experimentos de presión, dosis de radiación y cambiar la temperatura del cristal. El espectro de TBL de cristales de haluros alcalinos irradiados es similar al espectro de luminiscencia excitada por radiación de alta energía. En la Figura 2-2 se muestran algunos espectros de KBr obtenidos por C.T. Butler<sup>20</sup> bajo condiciones de triboluminiscencia (DL), excitación por rayos gamma, resplandor después de irradiación y excitación por un haz de electrones. Los espectros de TBL de algunos de los haluros alcalinos son también similares a su espectro de Termoluminiscencia.

El espectro de TBL de NaCl irradiado, NaF y LiF grabados durante su fractura contienen emisiones adicionales de la descarga de gases: sin embargo, tal no es el caso para cristales de KBr, KCl y KI irradiados con rayos X.

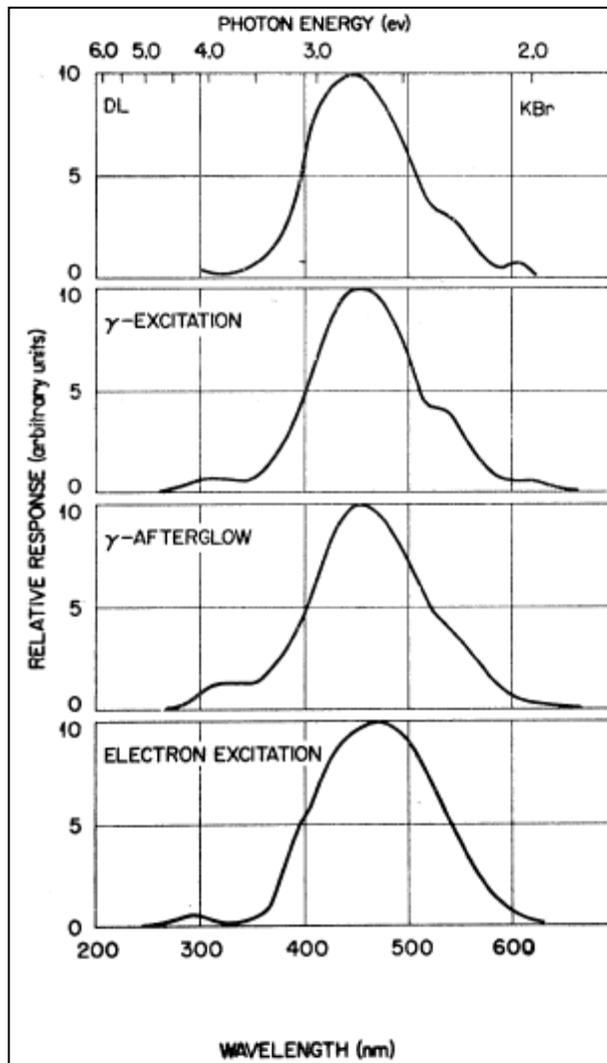


Figura 2-2 Espectros de KBr obtenidos por diferentes técnicas (C.T. Butler 1966)

Varios autores han reportado la similitud entre los espectros de TBL de ciertos materiales y los espectros de fotoluminiscencia. Incluso se ha discutido sobre las pequeñas desviaciones entre ellos y se argumenta que pueden ser provocadas al utilizar diferentes equipos de detección. Swetting<sup>31</sup> reporta espectros con un mínimo de corrimiento entre fotoluminiscencia y triboluminiscencia al utilizar el mismo equipo de detección.

En algunos materiales, sin embargo, se han reportado espectros de triboluminiscencia que son similares a los espectros de las descargas eléctricas producidas durante las tormentas. Este tipo de descarga, también llamado

descargas de gases, tiene el espectro de emisión del gas nitrógeno cuando se realizan en los gases atmosféricos.

Para aumentar el entendimiento en la ubicación de emisión de nitrógeno molecular, se midieron las intensidades relativas de TBL en cristales de sacarosa dentro de una variedad de disolventes desgasificados en los cuales el azúcar es insoluble. En todos los casos, la intensidad de TBL excitada bajo el líquido disminuyó comparada a la excitada en aire. Los decrementos típicos variaron desde un mínimo de 38% en benceno pasando por 68% en cloroformo hasta 100% en nujol. No se encontró correlación entre la intensidad y alguna propiedad del líquido. La ausencia de correlación puede deberse a que la intensidad es una función sensible de la energía mecánica aplicada al cristal. Las propiedades de lubricación del disolvente y la solvatación de los cristales pueden considerarse para la disminución de la intensidad<sup>6</sup>.

También se han triturado cristales de azúcar sumergidos en dietil éter<sup>12</sup>: las emisiones de TBL en las muestras sumergidas en dietil éter fueron cerca del 8% de las muestras en aire. El decremento de la intensidad de TBL cuando los cristales son triturados en líquido apoya la propuesta de que la mayor contribución de TBL en los cristales de azúcar se debe a la descarga de gases entre las superficies recientemente creadas de los cristales. Sin embargo propone que la porción de TBL obtenida por triturado del cristal en el líquido se debe a algunos procesos que toman lugar dentro del cristal.

Se ha reportado a partir de estudios de TBL de un número de cristales, como azúcar, ácido tartárico, nitrato, nitrato de uranilo, sal de roca, etc., que la TBL obtenida por triturado del cristal dentro de un líquido es más alta para aquellos cristales que muestran altas TBL cuando son triturados en aire. Esto sugiere que la mayor porción de TBL obtenida por triturado del cristal dentro del líquido es debida a transiciones radiativas de electrones causadas por su excitación mecánica. Alguna porción de la intensidad de TBL medida dentro del líquido podría deberse también a calentamiento local por fricción, cuya eliminación viene

a ser difícil debido a la baja intensidad de TBL obtenida por triturado del cristal dentro del líquido.

Al utilizar el método anterior, se menciona que el líquido sólo alcanza a cubrir el cristal por lo que podemos suponer que con el impacto de la carga al caer sobre el cristal, parte del líquido sobre él se esparce creando un espacio vacío que puede ser ocupado por una pequeña cantidad de aire. La forma en como el experimento está diseñado reduce el contacto con el aire por lo cual según los resultados obtenidos la emisión de luz disminuye a un valor menor de la décima parte. Podemos suponer que el mecanismo de emisión continúa siendo por descarga de gases pero disminuido por la cantidad reducida de gas nitrógeno entre la grieta recién creada.

Una muestra de sacarosa fue desgasificada al vacío<sup>6</sup> calentando a 80 °C para remover el nitrógeno adsorbido en el cristal. No se observó TBL cuando la muestra fue excitada bajo benceno. Sin embargo, se observó TBL cuando la muestra desgasificada se excitó en la atmósfera. A partir de estas observaciones, es razonable concluir que el gas nitrógeno ambiental no es necesario para que el fenómeno ocurra sino que el nitrógeno adsorbido es suficiente.

Se midió TBL en cristales de un complejo de europio en tres ambientes diferentes, en gas nitrógeno, a bajo vacío ( $10^{-6}$  torr) y en hexano líquido. La intensidad de TBL no se afectó drásticamente en estos tres ambientes, por lo que se excluye la posibilidad de que la descarga de gases es un factor importante en estos materiales, imponiéndose otras posibles rutas para la excitación de moléculas por cargas piezoeléctricas entre las que están la contribución de bombardeo de electrones y recombinación de cargas. La primera puede ser causada por los campos eléctricos formados entre las superficies de fractura mientras que la recombinación de cargas podría ser causada durante la deformación elástica<sup>32</sup>.

## 2.5. Estructura cristalina y TBL

Se han descrito importantes resultados que prueban que la estructura cristalina es determinante para la excitación TBL, particularmente en cristales moleculares.

Chandra<sup>24</sup> realizó un estudio de diferentes cristales orgánicos e inorgánicos y encontró una correlación con su simetría: Los cristales que no presentaban el fenómeno de triboluminiscencia tenían centro de simetría, mientras que los cristales no – centrosimétricos eran triboluminiscentes. Esta aproximación ha sido muy discutida recientemente y algunos grupos han reportado el descubrimiento de algunos cristales centrosimétricos que son triboluminiscentes<sup>32</sup>, mientras otros reportan que la TBL podría estar mas relacionada con la presencia de impurezas en el cristal las cuales modifican su estructura cristalina introduciendo defectos en la red.

Se midió TBL en una gran variedad de cristales orgánicos e inorgánicos encontrándose que todos los cristales pertenecientes a veinte grupos puntuales piezoeléctricos exhiben TBL; recíprocamente los cristales pertenecientes a grupos puntuales no piezoeléctricos no muestran TBL. En cristales inorgánicos, las superficies recientemente creadas permitirían cargarse por la piezoelectrificación así como también por otros mecanismos; por consecuencia esta correlación entre la TBL y comportamiento piezoeléctrico no se sostiene satisfactoriamente, como en el caso de los cristales orgánicos. Hay algunas excepciones, pues ciertos cristales no piezoeléctricos, tales como sacarina químicamente impura, salicilamida, ácido ftálico, etc., exhiben TBL pero esos cristales no muestran TBL después de su purificación. La TBL de tales cristales impuros puede ser debida a la presencia de una fase piezoeléctrica cercana a los defectos.

La TBL ha sido medida en muchos cristales polimorficos; ácido antranílico, hexafenilcarbodifosforano, acetamida, glicina, p-manitol, p-anisidina, etc.<sup>27</sup>. Se ha encontrado que solo la forma piezoeléctrica exhibe TBL y las otras formas no lo hacen.

La teoría acerca de la estructura cristalina relacionada con la actividad de TBL se continúa discutiendo con trabajos como los derivados de carbazoles<sup>21</sup>, en especial la polaridad del grupo espacial y por lo tanto la generación de cargas piezo y piroeléctricas. Un estudio preliminar de cristalografía por rayos X indica que existe una excelente correlación entre actividad TBL y polaridad del grupo espacial para varios derivados de carbazoles. Es decir, todos los cristales activos a TBL pertenecen a grupos espaciales polares.

En cristales de la anterior categoría, la energía mecánica aplicada externamente genera cargas piezo- o piro-eléctricas en la superficie del cristal a lo largo de la dirección de polaridad, el cual resulta en la creación de un alto campo eléctrico. Este campo eléctrico es suficientemente grande para producir estados excitados electrónicamente por ciertos mecanismos que involucran impacto de electrones o recombinación de acarreadores de carga.

Se puede concluir que la TBL está fuertemente relacionada con la polaridad del grupo espacial de los cristales. En ciertos casos, la presencia de trazas de impurezas puede romper la estructura en sitios particulares y así cambiar la actividad TBL. La importancia de las impurezas sugiere la posibilidad de que un dopado deliberado de cristales de moléculas orgánicas puede producir nuevos tipos de cristales activos a TBL con longitudes de onda de emisión que puedan ser escogidas deliberadamente con la adecuada selección del dopante.

## **2.6. Mecanismos de TBL**

Muchos de los experimentos realizados durante el siglo XIX fueron con el fin de encontrar un mecanismo común aplicable a todas las clases de TBL. Por ejemplo se sugirió que la TBL pudiera deberse a “un agrietado de superficies ásperas sobre los cristales” a “electricidad resultante de la fricción” o a “descomposición química producida por estos medios”.<sup>2</sup>

A partir de la correlación entre TBL y espectroscopia de alta presión, se concluye que el mecanismo de TBL debe ser atribuido a la estructura cristalina en lugar de

las propiedades electrónicas de las moléculas<sup>24</sup>. Son posibles varios mecanismos de la excitación de TBL, los cuales dependen de la naturaleza de los sólidos, en el apartado siguiente se describen los mecanismos de TBL en cristales orgánicos e inorgánicos, en haluros alcalinos y en otros materiales.

### **2.6.1. Mecanismo de TBL de cristales orgánicos**

Con pocas excepciones, generalmente los cristales piezoeléctricos exhiben TBL y los cristales que no exhiben TBL son no piezoeléctricos. Este resultado indica el origen piezoeléctrico de TBL.

El campo eléctrico producido entre las superficies recientemente creadas puede estimarse del modelo de la creación de superficies cargadas durante el movimiento de fracturas en un cristal piezoeléctrico. Cuando se aplica tensión al cristal piezoeléctrico, una de sus superficies adquiere carga positiva y la superficie opuesta carga negativa. Debido al movimiento de las grietas en el cristal, se crean nuevas superficies. Las superficies recién creadas más cercanas a la superficie cargada positivamente del cristal adquieren carga negativa, y aquellas cercanas a la negativa adquieren carga positiva. De este modo, puede producirse un intenso campo eléctrico entre las superficies de reciente creación del cristal. Las constantes piezoeléctricas de los cristales son generalmente del orden de  $10^{-12}$  C N<sup>-1</sup>, (Coulomb por Newton), y la tensión cerca de la punta de la fractura móvil en el cristal es del orden de  $10^8$  N m<sup>-2</sup>, (Newton por metro cuadrado). Si se asume que la fractura se mueve en una dirección polar del cristal, entonces la densidad de carga de las superficies de reciente creación será del orden de  $10^{-4}$  C m<sup>-2</sup>. El campo eléctrico entre las superficies cargadas opuestamente será aproximadamente de  $10^7$  V m<sup>-1</sup>. Este orden de campo eléctrico cerca de la punta de la fractura móvil puede excitar las moléculas del cristal y las del nitrógeno absorbido. Las moléculas excitadas de nitrógeno energéticamente localizadas arriba de los estados de emisión de las moléculas del cristal, pueden rápidamente transferir su energía hacia el cristal antes de que la emisión tenga lugar. Dependiendo de la transferencia total o parcial de energía desde las moléculas de nitrógeno excitadas hacia las moléculas del cristal, el espectro de TBL puede

consistir de solo la emisión molecular o la combinación de la emisión molecular y del nitrógeno. Para cristales que no exhiben otro tipo de luminiscencia, el espectro de TBL puede consistir de únicamente la emisión de nitrógeno<sup>24</sup>.

A partir de estas observaciones se ha propuesto que la triboluminiscencia tiene su origen en la formación de cargas eléctricas sobre las superficies de reciente creación al producirse una fractura, acumulándose un alto potencial entre ambas paredes y produciendo una descarga a través del gas atmosférico. El comportamiento se puede modelar con la siguiente ecuación<sup>33</sup>.

$$I = [(\eta_1 \alpha_1 + \eta_2 \alpha_2) g_s / \alpha_3] [1 - \exp(-\alpha_3 t)]$$

Donde

$$g_s = 2\gamma Wv$$

y

$$\alpha_3 = \alpha_1 + \alpha_2$$

En la cual

I intensidad de triboluminiscencia

$\eta_1$  eficiencia luminiscente relacionada al movimiento de los portadores producida por la descarga dieléctrica del cristal.

$\eta_2$  eficiencia luminiscente relacionada al movimiento de iones y electrones producida por la descarga dieléctrica de los gases involucrados.

$\alpha_1$  y  $\alpha_2$  Constantes de velocidad de relajación de cargas del cristal y el gas circundante

$g_s$  razón de generación de carga superficial

$\gamma$  densidad de carga de la superficie recientemente creada [ $C\ cm^{-2}$ ]

W ancho del cristal

v velocidad de separación de la grieta

### 2.6.2. Mecanismo de TBL de cristales inorgánicos

Generalmente, como en el caso de los cristales orgánicos, todos los cristales inorgánicos piezoeléctricos exhiben TBL, y los cristales que no exhiben TBL no son piezoeléctricos. Además de los cristales piezoeléctricos, muchos otros cristales inorgánicos no piezoeléctricos, p. Ej. Cloruro de sodio, clorato de bario, fluoruro de litio, cloruro de bario, sulfato de cobre, etc. también exhiben TBL. En cristales no piezoeléctricos, otros posibles mecanismos pueden ser responsables de cargar las superficies recientemente creadas.

Los mecanismos de excitación TBL en cristales inorgánicos centrosimétricos han sido estudiados en detalle por Meyer<sup>34</sup>, y se encontró que la electrificación de partición es responsable de la excitación de TBL en esos cristales. Una posibilidad importante de la descarga de gases es que la fractura puede ocurrir a lo largo de planos cargados tales como los planos (111). La densidad de carga del plano (111) de cristales de cloruro de sodio es  $1.01 \text{ C m}^{-2}$ , y la densidad de carga necesaria para el rompimiento dieléctrico del gas nitrógeno es cercana a  $4 \times 10^{-4} \text{ C m}^{-2}$ . Así una densidad de carga menor del 1 % que la del plano (111) es suficiente para iniciar la descarga de gas a presión atmosférica. Aun cuando los cristales de haluros alcalinos no se fracturan a lo largo del plano (111), todavía puede aceptarse un pequeño porcentaje de los planos (111) en el plano de fractura.

La dependencia de la temperatura en el decaimiento de coloración en polvos microcristalinos de cristales de haluros alcalinos sugiere que, a temperatura ambiente, pocas dislocaciones son móviles en cristales de LiF y NaF y más dislocaciones son móviles en cristales de KCl, KBr y KI<sup>35</sup>. El movimiento de las dislocaciones de carga puede disminuir la densidad de carga de las superficies recientemente creadas y esto a su vez, puede disminuir la intensidad del campo eléctrico responsable para la excitación TBL. Este modelo apoya la existencia de intensa TBL en cristales de LiF y NaF, la mediana intensidad de TBL en cristales

de NaCl y NaBr, y la no existencia de TBL en cristales de KCl, KBr y KI. Parece ser que aún si una grieta puede crear superficies cargadas durante su paso a lo largo de la dirección apropiada en la región desorientada, la reducción de la carga superficial debida al movimiento de las dislocaciones cargadas puede suprimir la habilidad para la excitación de TBL.

### **2.6.3. Mecanismo de TBL de haluros alcalinos irradiados con rayos X o gamma**

La excitación de TBL toma lugar durante el movimiento de dislocaciones en cristales de haluros alcalinos irradiados con rayos X o gamma. Se han propuesto cuatro modelos para la excitación TBL durante el movimiento de dislocaciones. Estos modelos son: modelos de desprendimiento de dislocación; modelo de despojamiento de defectos en las dislocaciones; modelo de interacción de dislocaciones; y modelo de aniquilación de dislocaciones<sup>36</sup>. De acuerdo con el modelo de desprendimiento de dislocaciones, se puede liberar una cantidad de energía suficiente durante el desprendimiento de dislocaciones de los defectos, los cuales pueden excitar los centros de luminiscencia o pueden ionizar las trampas en los cristales.

El modelo de despojamiento de defectos en las dislocaciones sugiere que el movimiento de las dislocaciones durante la deformación mecánica puede despojar los iones haluro intersticiales de las trampas, los cuales pueden recombinarse con los centros de color. Los electrones liberados en el proceso pueden dar origen a la TBL durante su recombinación con los huecos en el cristal. El modelo de interacción de dislocaciones sugiere que el movimiento de dislocaciones cargadas en cristales de haluros alcalinos cargados puede ionizar los centros de color, y la consecuente recombinación de los electrones liberados con los huecos puede causar la TBL.

De acuerdo con el modelo de aniquilación de dislocaciones, se puede producir una alta temperatura local durante la aniquilación de dislocaciones de signo opuesto, los cuales pueden dar origen a emisiones luminiscentes exactamente como en termoluminiscencia (TL).

Los resultados experimentales indican que el modelo de aniquilación de dislocaciones provee un proceso dominante para la emisión TBL en cristales de haluros alcalinos irradiados con rayos X o gamma<sup>36</sup>, la conclusión anterior se basa en la similitud entre los espectros de TBL y termoluminiscencia de los cristales de KBr, KCl, KI y NaCl irradiados con rayos X, también en que los cristales de haluros alcalinos coloreados por adición no exhiben termoluminiscencia ni TBL.

Entre los cristales de KBr, KCl, KI, LiF y NaCl irradiados con rayos X, KBr y KCl exhiben intensa TBL, no así NaCl y LiF que muestran comparativamente menos TBL. La intensa TBL en cristales de KBr y KCl puede ser debida al mayor número de dislocaciones aniquiladas de signo opuesto.

#### **2.6.4. Mecanismo de excitación de TBL en ZnS y otros materiales fluorescentes**

La excitación luminiscente durante la deformación de ZnS puede deberse a la población térmica o eléctrica de los estados excitados. La posibilidad de la excitación térmica, esto es, la excitación de TBL como resultado del traslapamiento de los estados fundamental y excitado debido a la alta tensión producida durante la deformación, puede descartarse sobre la base de datos experimentales; en primer lugar, la muy alta tensión necesaria para el traslapamiento de los estados fundamental y excitado no puede producirse en las regiones elástica, plástica y de fractura; y en segundo lugar, si el traslapamiento debido a la alta presión es responsable de la excitación de TBL, entonces ZnS:Ag, ZnS:Cu y (Zn,Cd) S deberían no ser TBL, porque tienen un coeficiente positivo de presión del corrimiento de energía correspondiente a el pico del espectro de fotoluminiscencia (PL)<sup>24</sup>.

La triboelectrificación, piezoelectrificación, electrificación por agrietado y electrificación por dislocación de cargas pueden ser responsables de la población de los estados excitados por la avalancha de procesos o por procesos de tunelaje. Como la intensidad de TBL no depende notablemente de los materiales usados para romper los materiales fluorescentes, la posibilidad de excitación de TBL debido a los campos de triboelectricidad entre los materiales fluorescentes y el

material usado para molerlo puede ser excluida. La electrificación por agrietado es posible únicamente durante la fractura de los cristales; sin embargo, tienen lugar emisiones intensas de TBL durante la deformación elástica y plástica de los cristales de ZnS. De esta manera, la electrificación por agrietado no puede ser la causa mayor para la excitación de TBL. La existencia de dislocaciones cargadas es bien conocida en los cristales del tipo de ZnS. Así, podría esperarse que la excitación de TBL en estos materiales fluorescentes pueda ser debida al campo eléctrico producido durante el movimiento de las dislocaciones. Cálculos relevantes de energía revelan que el tunelamiento de electrones de niveles de impurezas y centros de atrapamiento puede tomar lugar durante la deformación mecánica de materiales fluorescentes. Los electrones libres producidos en este proceso pueden recombinarse radiativamente con los huecos y pueden consecuentemente causar TBL.

Algunos materiales de ZnS:Ag, ZnS:Cl y ZnS:Cu, exhiben TBL intensa, pero no muestran electroluminiscencia. El espectro de TBL es similar a su espectro de PL<sup>34</sup>. Después de darles un tratamiento térmico a altas temperaturas, a las cuales pierden su TL, exhiben TBL durante su deformación mecánica. Estos resultados sugieren que la TBL en estos materiales puede no ser debida a la energía térmica liberada durante la aniquilación de dislocaciones de signo opuesto.

#### **2.6.5. Emisión de TBL similar al mecanismo del láser.**

Estudiando el semiconductor magnético ZnMnTe diluido se encontró una fase con intensa TBL con aplicación de una fuerza muy pequeña (0.2 N). El material también muestra una intensa emisión roja cuando es expuesto a UV y rayos X. El espectro de PL de ZnMnTe exhibe dos picos, uno a 386.5 y el segundo a 648 nm. El pico a 648 nm puede ser atribuido a una transición del manganeso  ${}^4T_1 - {}^6A_1$  y el pico a 386.5 nm puede ser originado desde la banda prohibida del material.

El análisis por difracción de rayos X reveló que el material está constituido por partículas nanométricas del orden de 12 a 50 nm. Además se encontró que la densidad en el centro de las nanopartículas es mayor que la de la superficie. El

efecto se atribuye al radio covalente del Mn ( 1.326 Å) mayor que el del Zn (1.226 Å) por lo que se podría esperar una expansión de la red al adicionar Mn a ZnTe.

Esto indica que la densidad en el centro de las nanopartículas es mayor que la de la superficie y la densidad disminuye lentamente a medida que se mueve desde el centro hacia a la superficie. El fuerte amarre en el centro de la nanopartícula resulta en alta densidad y, de ahí, en mas alto índice de refracción que el de la superficie. De este modo, el centro y la superficie de una nanopartícula forman una cavidad resonante y todos los fotones sufren reflexión total interna dentro de la partícula. Después de alcanzar el nivel del umbral sucede el fenómeno de láser. La inversión de población se alcanza por el acto de rayar el ZnMnTe piezoeléctrico<sup>37</sup>.

#### **2.6.6. Ruptura de enlaces moleculares**

En un estudio del espectro de TBL obtenido por fricción de placas de cuarzo y vidrio orgánico PMMA, se encontró que el espectro era en forma de una serie de máximos separados por 1000 a 1100  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de cuarzo y 2700 a 2800  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de PMMA. Por medio de un análisis las series se atribuyeron a vibraciones locales de los enlaces Si-O en los radicales Si-O\* y C-H en los radicales iónicos  $-\dot{\text{C}}^+\text{H}-$  formados por rompimiento de enlaces químicos en vidrios de cuarzo y PMMA, respectivamente<sup>8</sup>.

Un estudio de ruptura realizado a diferentes tipos de fibras naturales bajo tensión detectó luminiscencia en el intervalo visible. Las fibras incluían papel, algodón, lana y pelo de caballo, gato y cabra<sup>17</sup>.

Se trató de relacionar con la producción de estados excitados por la ruptura de enlaces moleculares de cadenas orgánicas. La emisión total puede ser debida a deexcitación de estados moleculares que han sido excitados por el trabajo necesario para estirar y romper enlaces. Se pueden crear diversas especies de radicales al romper la molécula<sup>17</sup>.

Se calculó el número de fotones colectados por segundo y el número de fotones emitidos por unidad de área, y se comparó con un número estimado de cadenas

moleculares rotas en el área transversal. El cálculo indicó que la emisión corresponde a mucho menos que un fotón por cadena rota. Sin embargo la mayoría de los fotones hacia la cara del tubo fotomultiplicador podrían ser interceptados por la muestra. Solo se puede concluir que la emisión probable por cadena rota es de una a dos órdenes de magnitud mayor que la calculada.

#### 2.6.7. Complejos

Se estudiaron cristales de un complejo de europio<sup>32</sup>, los cuales mostraron intensa mecanoluminiscencia en el rojo. Se encontró que este complejo de europio posee dos estructuras cristalinas, una centrosimétrica y otra no centrosimétrica y sólo la última (cristal piezoeléctrico) muestra TBL. Los cristales que mostraron intensa TBL fueron preparados por recristalización a partir de soluciones de acetona. Los cristales purificados por sublimación no mostraron TBL. Los cristales piezoeléctricos se partieron a lo largo de ejes diferentes y se tomaron fotografías en el momento exacto de partirlos utilizando una cámara ICCD.

Un cristal piezoeléctrico se caracteriza por una celda unitaria con estructura no centrosimétrica y puede producir cargas piezoeléctricas sobre la superficie del cristal por un estímulo mecánico externo (deformación elástica). Aún más, las cargas piezoeléctricas serán también creadas sobre superficies nuevas formadas durante la fractura del cristal. Si un cristal es sujeto a un esfuerzo de tensión  $\sigma$  y la constante piezoeléctrica en esta dirección es  $d$ , se sigue que cada superficie fracturada tendrá una densidad de carga piezoeléctrica  $\sigma d$ . Debido a que muchos cristales tienen constantes piezoeléctricas diferentes a lo largo de ejes del cristal diferentes, la TBL deberá depender de la dirección de la fractura, si está conectada con las propiedades piezoeléctricas. Esto nos motiva a realizar mediciones de TBL cuando un cristal es partido a lo largo de diferentes ejes.

El espectro de TBL fue casi el mismo que el de fotoluminiscencia, significando que tienen el mismo origen. Debido a que la fotoluminiscencia del complejo de Eu se deriva de iones de Eu, también lo es la TBL.

La TBL de un sistema disimétrico de un complejo metálico se midió en un complejo de carborano de Hafnio, motivados por la posible correlación entre los sistemas cristalinos no centrosimétricos y la ocurrencia de TBL en estos sistemas. Doblado a un ángulo de  $127.9^\circ$  el compuesto tiene una simetría molecular  $C_2$  y Solo una forma enantiomérica existe en un cristal dado<sup>29</sup>.

Como la separación de cargas creadas durante la fractura se considera generalmente ser el precursor inmediato de TBL, la presencia del dipolo neto podría entonces facilitar la descarga de rompimiento dieléctrico, llevando eventualmente a la TBL.

#### **2.6.8. Cristales dopados**

La mayoría de los cristales triboluminiscentes exhiben TBL únicamente durante su fractura. Sin embargo, los cristales de sulfuro de zinc dopados con impurezas y haluros alcalinos coloreados muestran TBL en sus regiones elástica, plástica y de fractura<sup>24</sup>.

La TBL en cristales ha sido aumentada introduciendo átomos de otros elementos en su estructura cristalina. Recientemente se ha desarrollado un recubrimiento sensible a esfuerzos mecánicos con una intensa emisión de luz. El material utilizado fue ZnS dopado con Mn, la influencia de la cantidad de Mn adicionada en TBL muestra un incremento hasta alcanzar un máximo al utilizar 1.5 % en mol de Mn<sup>23</sup>. Cristales de  $SrAl_2O_3$  dopados con tierras raras tales como Eu y Dy mostraron una intensa TBL<sup>19</sup>. El mecanismo se explica por la formación del par hueco–electrón, el dopado con iones de tierras raras con diferente valencia producirá vacancias para mantener el balance de carga y algunos niveles de atrapamiento pueden crearse debido a estas vacancias. Algunos huecos libres son capturados por los niveles de atrapamiento, si se aplica un esfuerzo en el material algunas de las trampas llenas pueden liberar los huecos capturados, y entonces, los huecos liberados pueden recombinarse y relajarse finalmente al estado fundamental acompañado de luminiscencia<sup>19</sup>. El espectro de TBL es muy similar al de fotoluminiscencia mientras que las propiedades termoluminiscentes indican que

múltiples centros de atrapamiento están involucrados en los procesos de la dinámica de luminiscencia<sup>38</sup>.

#### **2.6.9. Semiconductores**

D.A. Jenny<sup>18</sup> observó TBL en algunos materiales semiconductores elementales como Ge y Si y del grupo III – V tales como: InP y GaAs encontrando una correlación cualitativa entre el intervalo espectral y la brecha de la banda prohibida, lo cual parece indicar una dependencia de la energía del fotón en la estructura energética del material. Los materiales de sílice, Arseniuro de Galio y Fosfato de Indio con brechas de energía prohibida de 1.1, 1.35 y 1.25 eV respectivamente mostraron espectro de TBL en naranja e infrarrojo, mientras que para Germanio con brecha prohibida de 0.7 eV se detectó solo en infrarrojo. El diamante con brecha de 6 – 7 eV mostró TBL azul. Especula que el origen de la TBL puede concebiblemente ser el rearrreglo de los enlaces de valencia rotos en las superficies fracturadas recientes por transición radiativa de electrones desde el ambiente. Chandra<sup>39</sup> revisó los resultados experimentales efectuados en semiconductores de Silicio y Germanio mostrando que en el fenómeno de TBL en semiconductores esta involucrada la creación de estados localizados. Un decremento en el traslape de la función de onda es generalmente asociado con incremento de la energía de los electrones. Si la energía de los estados localizados se aproxima a la de banda de conducción, pueden ser posibles transiciones vía tunelaje a la banda de conducción, creando una minoría de acarreadores. Estas transiciones pueden ser aún mas facilitadas por corrimientos en la banda de energía de conducción debido a campos de alto esfuerzo cercanos a la punta de una grieta. Subsecuentemente, la recombinación radiativa de los electrones y huecos provocará TBL<sup>39</sup>.

De acuerdo con Chandra las excitaciones electrónicas que resultan en la producción de acarreadores de carga podrían ser mejor asociados con estados localizados de energía mayor o igual a la de la banda de conducción. La localización de electrones reduce la probabilidad de transiciones a la banda de conducción.

Los anteriores resultados sugieren que el origen de TBL puede ser causado por huecos liberados por el estrés en este material. Algunos de los huecos libres son capturados por los niveles de atrapamiento, si se aplica tensión en el material, algunas de las trampas llenas, pueden liberar los huecos capturados, y entonces los huecos liberados pueden recombinarse y finalmente relajarse, y regresar al estado fundamental acompañados de luminiscencia, entonces, la intensidad de TBL podría ser influenciada por la cantidad de trampas llenas y la profundidad de los niveles de atrapamiento<sup>19</sup>.

Como podemos ver en este capítulo no hay un consenso acerca del origen, la explicación y el modelamiento de TBL. Los orígenes o modelos propuestos se ajustan al tipo de material estudiado ya sea cristalino, semiconductor o fluorescente. En materiales amorfos la explicación del fenómeno aún no se ha desarrollado, de lo cual se desprende que, resulta interesante realizar estudios para conocer a cual de los modelos se ajusta mejor o proponer uno nuevo.

## Capítulo 3

# Polianilina y sus propiedades

### 3.1. Polímeros electroconductores

Los polímeros son bien conocidos como materiales estructurales y aislantes eléctricos. Una de las razones clave para el difundido uso de los polímeros artificiales es la facilidad con la que pueden ser procesados en casi cualquier forma. Una ventaja adicional es que sus propiedades pueden ser controladas modificando su estructura química. A la fecha, los polímeros han sido ampliamente usados como materiales estructurales, para empaque y como telas o películas.

La vasta mayoría de los polímeros son aislantes eléctricos. Sin embargo, una clase especial de polímeros, conocidos como polímeros conjugados, exhiben propiedades de conducción o semiconducción eléctrica, abriendo nuevas direcciones en la electrónica y la ciencia de polímeros. Estos semiconductores orgánicos ofrecen una oportunidad en la búsqueda de materiales que combinen nuevas propiedades electrónicas con la facilidad de procesamiento, y cuyas características pueden ser ajustadas por modificación química para dar las propiedades deseadas.

Los semiconductores orgánicos son materiales derivados de carbón capaces de transportar excitaciones de carga e interactuar con radiación visible. Por esta razón ofrecen una oportunidad única para la búsqueda de una física diferente, principalmente dominada por la formación de un orbital  $\pi$  parcialmente deslocalizado.<sup>40</sup> Lo anterior originado a partir del traslapamiento lateral de los orbitales  $p_z$  de los átomos de carbono adyacentes con hibridación  $sp^2$ . Los electrones pueden moverse fácilmente a lo largo de la cadena del polímero, pero con dificultad entre cadenas poliméricas vecinas, así que estos sistemas tienen un carácter de una dimensión intrínseca.

Los materiales formados de esta manera son llamados conjugados porque en adición a los enlaces sigma, tienen un enlace  $\pi$  cada dos átomos de carbono. La estructura total puede interpretarse en términos de enlaces dobles y sencillos en forma alternada, aunque la función de onda de los electrones  $\pi$  se extiende sobre ambos enlaces dobles y sencillos. De hecho, podría ser más apropiado describirlo en términos de una onda de densidad de carga. La presencia de un sistema de electrones  $\pi$  introduce marcadas diferencias con respecto a macromoléculas con únicamente enlaces sigma, ya que el sistema  $\pi$  es responsable de sus bajos valores de potenciales redox (por ejemplo de los bajos potenciales eléctricos requeridos para la oxidación o reducción de los materiales), de las pequeñas brechas prohibidas (en la región visible), y también de una alta movilidad intracadena. Los bajos potenciales redox permiten fácilmente dopar por transferencia de carga por aceptores de electrones o especies donantes, tales como yodo, oxígeno o calcio. Esto da la posibilidad de modular las concentraciones de acarreadores. La banda prohibida en el intervalo visible es también muy importante, puesto que hace a estos materiales apropiados para un número de aplicaciones optoelectrónicas tales como diodos emisores de luz (LED's), pantallas gráficas, y celdas fotovoltaicas.

Los polímeros conjugados han sido muy estudiados por sus propiedades electrocrómicas<sup>41</sup>, El fenómeno electrocrómico se asocia con el dopado químico. Los cambios característicos en el espectro de absorción son características generales de los polímeros conductores y tienen su origen en la modificación de su estructura electrónica.

### **3.2. Técnicas de procesamiento para polímeros electroconductores**

El procesamiento de los polímeros conductores es casi imposible debido a que no se pueden disolver ni fundir<sup>42</sup> sin que pierdan su capacidad conductora. Las propiedades mecánicas del polímero en su forma pura son pobres.

La incorporación de polímeros conductores a un sustrato polimérico, formando una mezcla, coposito o red interpenetrada, se ha utilizado ampliamente como una

forma de combinar conductividad electrónica con resistencia mecánica<sup>43</sup>. Las distintas técnicas utilizadas son: simple mezclado mecánico<sup>44 45</sup>, películas de sustrato impregnadas con monómero y luego sumergidas en una solución oxidante<sup>46</sup>, películas sintetizadas utilizando una membrana porosa de sustrato como interfase separando una solución orgánica de monómero y solución acuosa de agente oxidante<sup>47</sup>, películas de sustrato impregnadas con agente oxidante y expuestas a vapores de monómero<sup>48</sup>.

Utilizando la técnica de polimerización por dispersión se han logrado obtener mezclas conductoras con bajos porcentajes de polímero conductor utilizando poli (vinil metil éter) (PVME) como estabilizador<sup>49</sup>, Se ha reportado que al utilizar esta técnica y separando el solvente del polímero se obtienen pequeños aglomerados duros de polímero conductor<sup>50 51</sup>.

Se han utilizado algunos polielectrolitos como dopantes de polímeros conductores, incorporándolos durante la síntesis electroquímica a partir de soluciones acuosas<sup>52</sup> o moldeándolos sobre los electrodos<sup>53</sup>. También se han formado complejos durante la síntesis química<sup>54</sup> o por dopado de polianilina después de sintetizada<sup>55</sup>. La incorporación de polielectrolitos tiene una marcada influencia en las propiedades físicas al interpenetrarse en la estructura de la red del polímero conductor.

Se ha realizado la síntesis de polímeros conductores utilizando membranas porosas como sustrato<sup>56</sup>, la ventaja de un composito formado sobre una membrana porosa es que el polímero conductor se dispersa a través de la estructura completa del poro y de esta forma se mantienen las propiedades mecánicas<sup>57</sup>. Se han preparado películas de material compuesto de acetato de celulosa y polianilina utilizando métodos de evaporación de solventes<sup>58 59</sup>.

Dopando la polianilina con ácidos orgánicos protónicos se aumenta la compatibilidad con polímeros convencionales<sup>60</sup>, el ácido dodecibencensulfónico (ADBS) también se ha usado como dopante resultando en un complejo conductor<sup>61</sup>. Mezclas etileno-propileno-dieno (EPDM) y polianilina dopada con

ADBS preparadas en una mezcladora interna resultaron con propiedades similares a un elastómero<sup>62</sup>.

### 3.3. Polianilina

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores mas completamente estudiados y ha recibido gran atención debido a su estabilidad ambiental así como sus propiedades químicas, ópticas, electrónicas.

La formula estructural de la polianilina ha sido siempre descrita como un polímero en un estado de oxidación mezclado formado por unidades reducidas de anilina (bencenoides) y unidades oxidadas (quinoides) como se muestran en la Figura 3-1, donde el estado de oxidación puede ser definido por el valor de  $(1 - Y)$ .

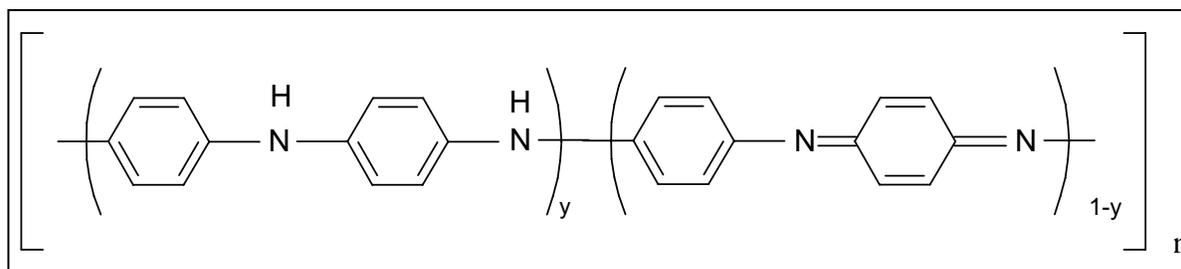


Figura 3-1 Estructura base de la polianilina

Puede existir en varios estados de oxidación fluctuando desde el estado completamente reducido (leucoemeraldina), en el cual  $1 - Y = 0$ , hasta el estado completamente oxidado (pernigranilina), en el cual  $1 - Y = 1$ . El estado medio oxidado ( $1 - Y = 0.5$ ) emeraldina es un semiconductor y esta compuesto por un numero igual de unidades (monómeros) oxidados y reducidos. Sin embargo, la emeraldina puede ser dopada por un proceso no redox con ácido para producir la sal de emeraldina conductora. Este proceso de dopado no reductor difiere del dopado redox en que no involucra la adición o extracción de electrones desde la cadena del polímero. En cambio, los átomos de los nitrógenos imina del polímero son protonados para dar una forma polarónica donde espin y carga están deslocalizados a lo largo de la cadena del polímero. Este proceso es reversible,

puesto que la sal de emeraldina conductora puede ser reconvertida al estado aislante emeraldina por medio de un tratamiento con una base <sup>63</sup>.

Al igual que los otros polímeros conductores, la polianilina puede ser sintetizada por métodos químicos o electroquímicos<sup>64</sup>. La polianilina se produce vía un proceso de polimerización cabeza – cola, donde el átomo de nitrógeno participa directamente, además de que participa en la conjugación de la forma conductora del polímero <sup>65</sup>.

En la Figura 3-2 se muestra el mecanismo propuesto por L.H.C. Mattoso<sup>66</sup> para la síntesis de la polianilina. El primer paso en la polimerización es la formación del catión radical de anilina (1), este es descrito como el producto oxidado del monómero neutral anilina aunque la mayor parte de la anilina puede presentarse como ion anilinio ( $-\text{NH}_3^+$ ). El catión radical tiene varias formas de resonancia. La forma de resonancia en la cual el radical se encuentra en el nitrógeno y en la posición para tiene mayor probabilidad de reaccionar en una reacción de acoplamiento (2). Este producto por medio de un proceso de rearomatización llega a su estado neutro (3). Las especies en donde el radical se encuentra en la posición orto tienen poca probabilidad de reaccionar debido a la repulsión electrostática de los grupos amino cargados positivamente. La propagación de la cadena requiere oxidación del oligómero a la forma de catión radical, el cual se deslocaliza sobre la unidad de anilina al final de la cadena (4). Esto produce futuras reacciones de acoplamiento químico entre los cationes radicales para el incremento de la cadena (5), (6).

El dopaje por oxidación de el polímero a la forma conductora ocurre a lo largo con el crecimiento de la cadena. La estructura resultante es el polarón, el cual se deslocaliza sobre el polímero. Un polarón es un tipo de “defecto electrónico” que ocurre dentro de los orbitales  $\pi$  de la cadena del polímero y son los acarreadores de carga responsables de la alta conductividad de la polianilina. Desde que se forma el polarón durante el proceso de oxidación en el esquema de polimerización mostrado, éste posee carga positiva.

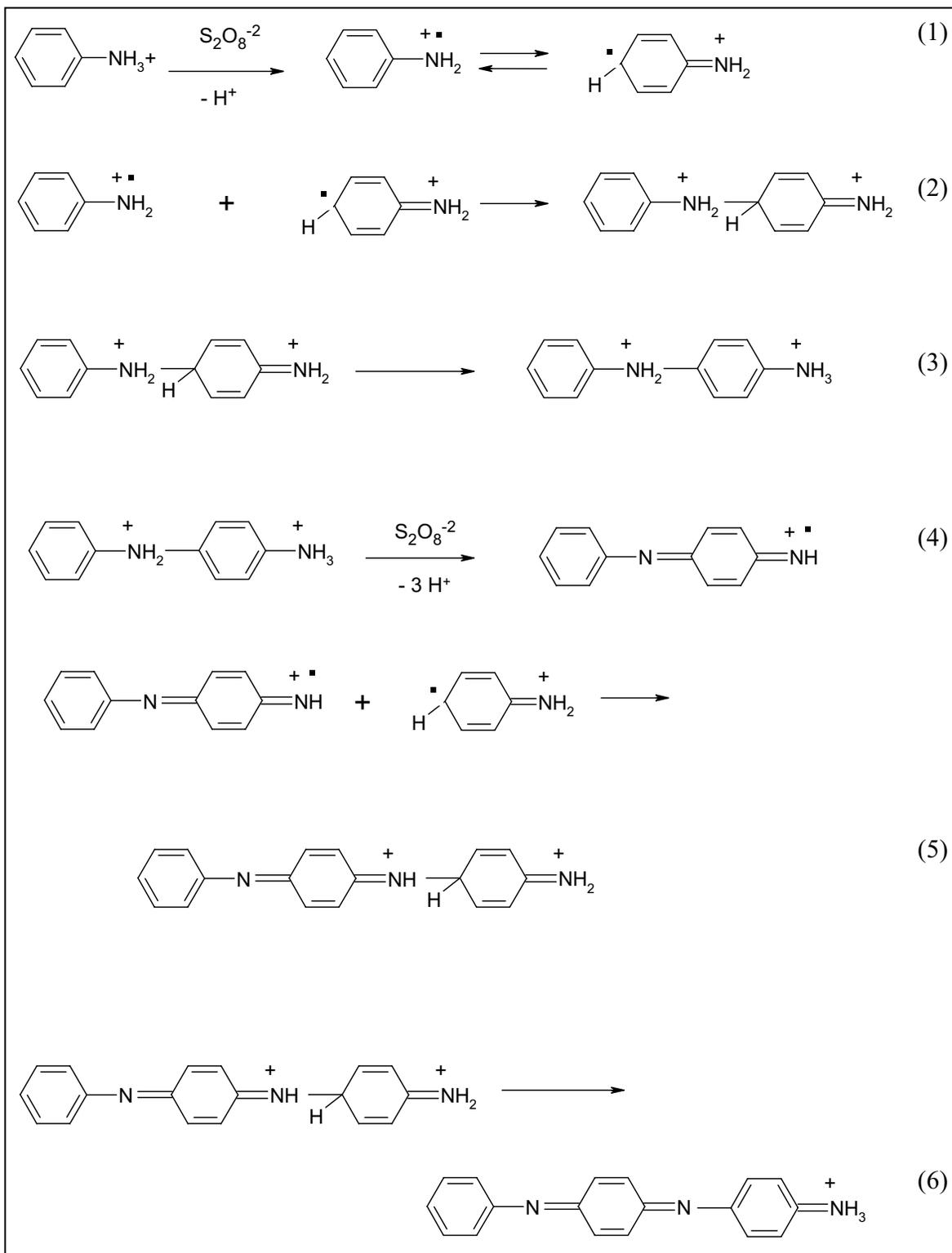


Figura 3-2 Mecanismo de polimerización de polianilina

En términos químicos, un polarón consiste de una carga positiva y un  $e^-$  radical que esta deslocalizado sobre la cadena del polímero. Como los polarones poseen carga positiva, debe incorporarse un anión dentro del polímero para mantener la neutralidad de carga. Como la polianilina debe ser polimerizada en soluciones fuertemente ácidas para la formación del polímero conductor, esto limita las especies de contraiones a los aniones de ácidos fuertes. Algunos otros aniones pueden ser incorporados de soluciones ácidas.

La forma conductora sal de emeraldina (SE) puede obtenerse por dopaje oxidativo de la leucoemeraldina base o por protonación de la emeraldina base por dopaje con ácidos protónicos ( $H^+ A^-$ )<sup>67</sup>. La formación de la sal de emeraldina se representa de dos maneras diferentes:

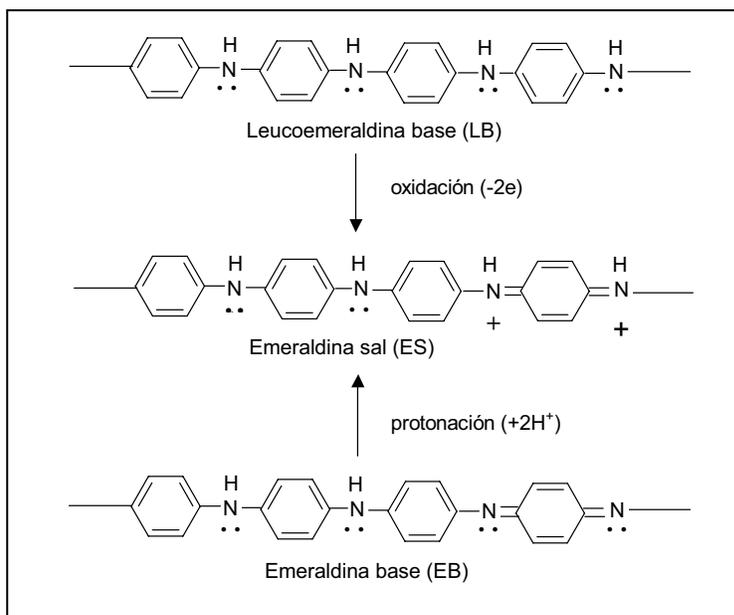


Figura 3-3 Formación de la sal de emeraldina

La polianilina puede ser dopada por protonación con un ácido protónico o por transferencia de carga con un agente oxidante. Ambos métodos de dopaje conducen a una polianilina dopada tipo p con un incremento de conductividad de  $10^{-9}$  hasta alrededor de  $1 \text{ S/cm}$ <sup>68</sup>.

En la polimerización química oxidativa de la anilina en agua y el ácido dodecilsulfónico, usando peroxodisulfato de amonio como oxidante se

obtiene una suspensión de polianilina homogénea. La suspensión que contiene el complejo de polianilina dopada con el ácido dodecilsulfónico muestra el espectro típico de sal de emeraldina. La suspensión de polianilina es estable a la precipitación por varios meses y puede ser diluida con agua. La polianilina puede ser recuperada de la mezcla de reacción mediante la adición de metanol para ser caracterizada<sup>69</sup>.

La polimerización de la anilina en solución de HCl incrementa en presencia de cloruro de sodio. La concentración de ácido clorhídrico necesaria para la polimerización autocatalítica de la anilina varía entre 0.6 a 0.4M en presencia de NaCl. La conductividad de la polianilina preparada en una solución conteniendo anilina 0.2M, HCl 0.4M y NaCl 1M es 30 veces mayor que la polianilina preparada en solución conteniendo anilina 0.2M y HCl 0.4M.

El peso molecular de la polianilina puede tener un marcado aumento por la polimerización química oxidativa de la anilina con peroxodisulfato de amonio a bajas temperaturas en la presencia de sales neutras<sup>70</sup>.

### **3.4. Hipótesis del trabajo**

Como podemos ver se han realizado trabajos interesantes relacionados con el mecanismo de TBL en materiales semiconductores y materiales cristalinos dopados. Sin embargo las propiedades de TBL no han sido reportadas en polímeros conductores, los cuales, poseen una estructura electrónica característica que podría generar efectos triboluminiscentes.

Se propone en este trabajo preparar materiales a partir de polímeros conductores en los cuales puedan ser estudiadas propiedades de emisión de luz bajo condiciones de esfuerzo.

Introduciendo algunos niveles intermedios dentro de la banda prohibida de algunos materiales con emisión fluorescente en el rango visible, podremos tener una estructura electrónica con algunos niveles de atrapamiento que pueden ser

liberados por aplicación de esfuerzos. Los electrones atrapados pueden entonces regresar al estado fundamental y emitir un fotón.

Se pueden crear niveles intermedios en polímeros conjugados tales como polianilina cuando son oxidados en presencia de ácidos. Es posible que estos niveles puedan comportarse como sitios de atrapamiento de electrones que puedan ser liberados por aplicación de esfuerzos.

## Capítulo 4

### Objetivos.

Estudiar el fenómeno de triboluminiscencia en un material amorfo, tomando como modelo una mezcla polimérica que incluya un polímero conductor.

Elaborar mezclas de polianilina con un polímero convencional con propiedades físicas tales que permitan la aplicación de esfuerzos de fricción.

Definir si la polianilina sintetizada tiene propiedades de emisión de luz en el intervalo visible; se utilizarán técnicas de absorción de luz, fotoluminiscencia y termoluminiscencia.

Construir un dispositivo para la medición de TBL provocada por la fricción de placas de materiales y realizar mediciones en las mezclas de polianilina.

Establecer una relación funcional entre las propiedades triboluminiscentes de los materiales estudiados con la concentración de polianilina.

Proponer un mecanismo de activación de triboluminiscencia para las muestras estudiadas.

## Capítulo 5

### Materiales y métodos

Se sintetizaron materiales a partir de polianilina y polímeros aislantes con dureza suficiente para permitir ser friccionado en su superficie. Para la obtención de dichos materiales se sintetizó polianilina dopada con ácido docecilbencensulfónico (PANI:ADBS) y después se mezcló con polibutilmetacrilato (PBMA) utilizando un extrusor de laboratorio Maxwell CS-194 AV.

#### Síntesis de polianilina dopada con ADBS

Se prepara una solución acuosa de etanol al 30% a partir de la cual se realizan las siguientes dos emulsiones:

#### Emulsión 1:

140 g de ADBS, 20 g de NaCl y 18 g de anilina completando un volumen de 714 ml con solución acuosa de etanol.

#### Emulsión 2:

56 g de ADBS, 7 g de NaCl y 22 g de persulfato de amonio completando un volumen de 286 ml con solución acuosa de etanol.

La emulsión 1 se coloca en un matraz bola sobre una cuba con hielo después se le adiciona lentamente la solución 2 utilizando un embudo de adición, agitando constantemente. Se deja en agitación durante 2 horas más para asegurar la reacción.

La PANI:ADBS resultante se filtra y se lava con etanol y agua destilada, después se seca al vacío proporcionado por una bomba mecánica, una vez seca se pulveriza en un mortero de porcelana. Se caracterizó la PANI:ADBS en forma pura

por técnicas de Infrarrojo, UV-Vis, fluorescencia, termogravimetría y termoluminiscencia

Utilizando esta técnica se obtiene polianilina en polvo que tiene gran afinidad por polímeros aislantes. Se prepararon mezclas con PBMA utilizando un extrusor de laboratorio Maxwell CS-194 AV, con lo que se obtienen materiales con propiedades similares al PBMA. Las cantidades de los materiales utilizados para cada una de las mezclas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 5-1 Cantidades en gramos de PBMA y PANI:ADBS utilizadas en las mezclas.

| Concentración de PANI:ADBS (%) | PBMA (g) | PANI:ADBS (g) |
|--------------------------------|----------|---------------|
| 0                              | 3.000    | 0.000         |
| 5                              | 2.850    | 0.150         |
| 10                             | 2.700    | 0.300         |
| 50                             | 1.500    | 1.500         |
| 70                             | 0.900    | 2.100         |

Las mezclas preparadas fueron caracterizadas por técnicas de Infrarrojo, UV-Vis, y fluorescencia. Después se utilizaron para evaluar el efecto de la concentración de polianilina en el fenómeno de triboluminiscencia.

## Capítulo 6

### Caracterización

#### 6.1. Infrarrojo

Las muestras de PANI:ADBS se midieron en pastillas de KBr utilizando un espectrómetro FTIR Perkin Elmer 1600 en el intervalo de 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para las mezclas de PBMA – PANI:ADBS se utilizó un equipo FTIR Bruker Vector 33 con adaptador de ATR.

#### 6.2. Ultravioleta - visible

Los espectros de absorción en ultravioleta y visible se obtuvieron con el empleo de un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer Lambda 20 en el intervalo de 300 a 900 nm a partir de dispersiones de PANI:ADBS en agua, las mezclas de PBMA – PANI:ADBS se colocaron directamente en el soporte de celdas del equipo.

#### 6.3. Fluorescencia

Para la determinación de fluorescencia se utilizó un espectrofluorímetro Perkin Elmer LS 50B. Las mediciones se realizaron en el modo de barrido previo fijando el monocromador de emisión a orden cero y grabando un espectro de excitación sobre el intervalo de 300 a 800 nm. Para obtener bandas más agudas que los espectros de excitación y emisión se utilizó el modo de barrido síncrono, fijando una diferencia de longitud de onda constante entre los monocromadores de excitación y emisión.

#### 6.4. Análisis termogravimétrico

La degradación de la polianilina en función de la temperatura se estudió a través de análisis termogravimétrico utilizando un instrumento Perkin Elmer TGA – 7 en

el intervalo de temperatura de 25 °C a 600°C, con una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto en atmósfera de nitrógeno.

#### **6.5. Termoluminiscencia**

Se empleó un equipo Harshaw TLD System 4000. Irradiando las muestras con luz ultravioleta y calentando a una velocidad de 5 °C por segundo en el intervalo de 30 °C a 180 °C. El experimento se realizó utilizando pastillas prensadas de polvo de polianilina.

## Capítulo 7

### Resultados

#### 7.1. Caracterización de PANI : ADBS

##### 7.1.1. Espectroscopía de infrarrojo

El espectro de la Figura 7-1 muestra las bandas características de polianilina a  $1558\text{ cm}^{-1}$  y  $1472\text{ cm}^{-1}$  que han sido atribuidos a vibraciones de alargamiento de los enlaces de los anillos bencénicos y quinónicos respectivamente. La banda que aparece a  $1298\text{ cm}^{-1}$  se ha atribuido a la combinación de vibraciones de alargamiento y flexión de enlaces C-N en aminas aromáticas secundarias. La señal a  $800\text{ cm}^{-1}$  es debida a los movimientos de flexión de los enlaces C-H aromáticos fuera del plano. También se observa una banda intensa en la región de  $1096\text{ cm}^{-1}$  a  $1128\text{ cm}^{-1}$  que es atribuida a los alargamientos del enlace (S=O), finalmente las bandas a  $2860$  y  $2960\text{ cm}^{-1}$  son referidos a las vibraciones de estiramiento de C-H alifático del ADBS. Estos resultados concuerdan con los reportados en la literatura <sup>71</sup>

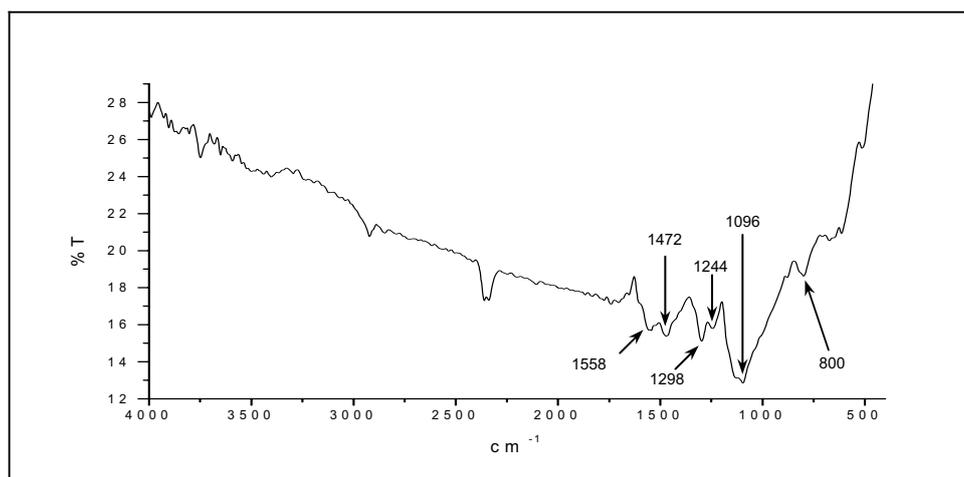


Figura 7-1 Espectro de IR para polvo de PANI dopada con ADBS en pastilla de KBr

Estos resultados se pueden comparar con el espectro de polianilina desdopada utilizando hidróxido de amonio Figura 7-2. En él se pueden encontrar las bandas correspondientes a los anillos bencénicos y quinónicos a 1584 y 1498  $\text{cm}^{-1}$ , el corrimiento observado se ha interpretado como un efecto de la presencia del dopante. En la región de 1010 a 1170  $\text{cm}^{-1}$ , donde se ubican los modos vibracionales de flexión de los enlaces C-H aromáticos en el plano, puede observarse un fuerte pico a 1162  $\text{cm}^{-1}$ , estas bandas se enmascaran en la muestra de polianilina dopada por la banda de absorción del enlace (S=O).

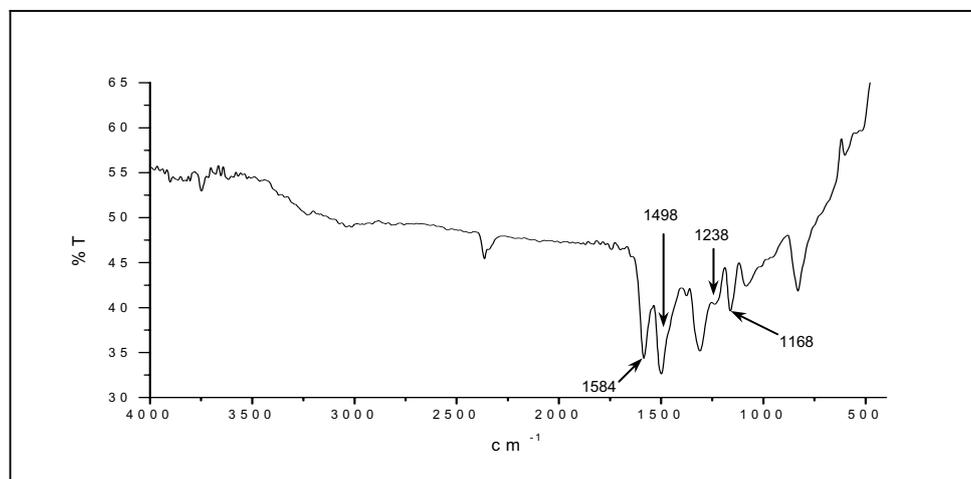


Figura 7-2 Espectro de IR para polvo de PANI desdopada en pastillas de KBr

La banda característica en la forma dopada se encuentra a 1244  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de polianilina-ADBS. Este pico ha sido interpretado como originado desde una estructura bipolarón<sup>72</sup>, la banda correspondiente en el espectro de polianilina neutra se observa con menor intensidad a 1238  $\text{cm}^{-1}$ .

### 7.1.2. Espectroscopía de ultravioleta - visible.

El espectro de UV – visible de PANI:ADBS se muestra en la Figura 7-3, se observa una alta absorción a longitudes de onda menores a 350 nm, el hombro a 420 nm y una amplia banda de absorción a 830 nm están relacionados a la forma dopada de polianilina<sup>73 74</sup>.

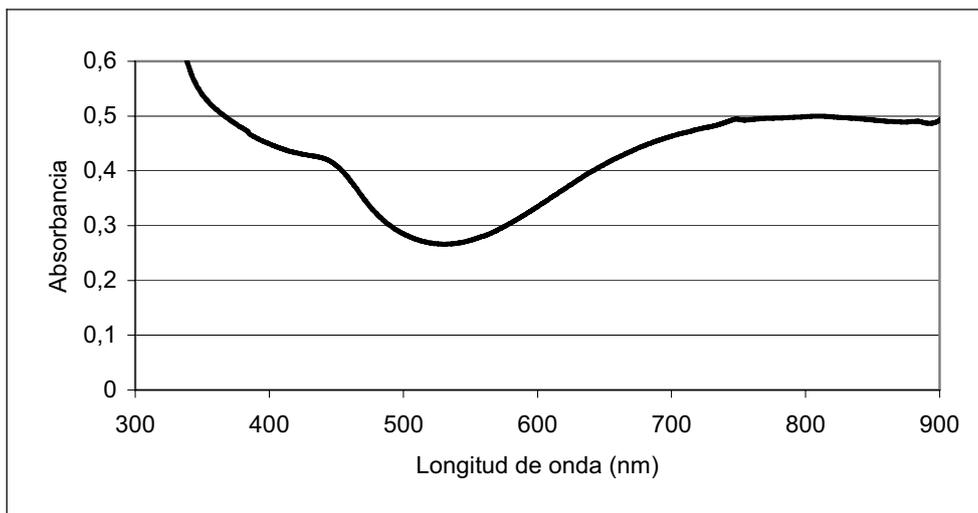


Figura 7-3 Espectro de absorción UV-Vis para PANI:ADBS

El espectro coincide con los reportados anteriormente en la literatura<sup>75 76 77</sup> en los cuales se ha determinado que, en soluciones ácidas, presenta un color verde y pueden observarse dos distintas regiones de absorción a longitudes de onda de 320 y 830 nm así como un hombro a 420 nm. Se ha reportado también que en soluciones básicas los picos a 830 y 420 nm decrecen gradualmente hasta desaparecer, a la vez que aparece un pico a 620 nm y la solución cambia de verde a azul. La absorción a 320 nm se ha atribuido a transiciones  $\pi - \pi^*$  de la anilina y/o radicales anilinio. La banda a 420 nm se produce por los iones iminio de los grupos quinona y la banda a 620 nm por los nitrógenos de los grupos quinona. La banda a 830 nm se piensa que es una banda de transferencia de carga provocada por los iones imina de los grupos quinona<sup>78</sup>.

### 7.1.3. Fluorescencia.

Para detectar si las muestras presentaban el fenómeno de fotoluminiscencia se procedió a realizar un barrido previo a la PANI:ADBS en suspensión, cambiando la

longitud de onda de excitación y detectando emisión en todas las frecuencias en el intervalo de 200 a 800 nm. Del barrido previo de excitación, para la suspensión de polianilina dopada con ADBS, se encontraron cuatro longitudes de onda de excitación a las cuales se detecta emisión: 332 nm, 364 nm, 389 nm y 476 nm

Figura 7-4

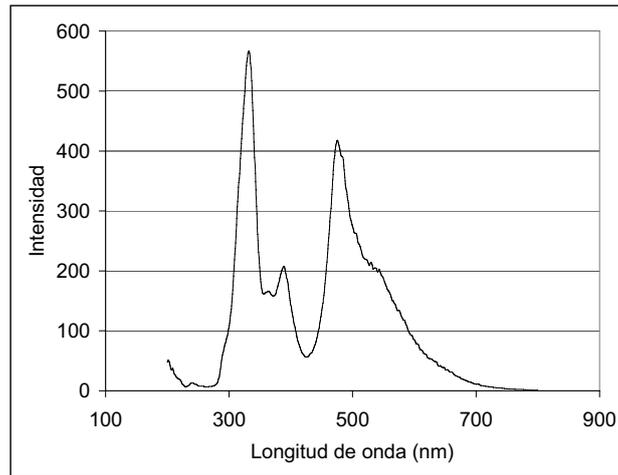


Figura 7-4 Barrido previo de excitación para la suspensión de PANI:ADBS

Para encontrar el valor de la longitud de onda de emisión en cada una de las señales, se realizaron barridos de emisión.

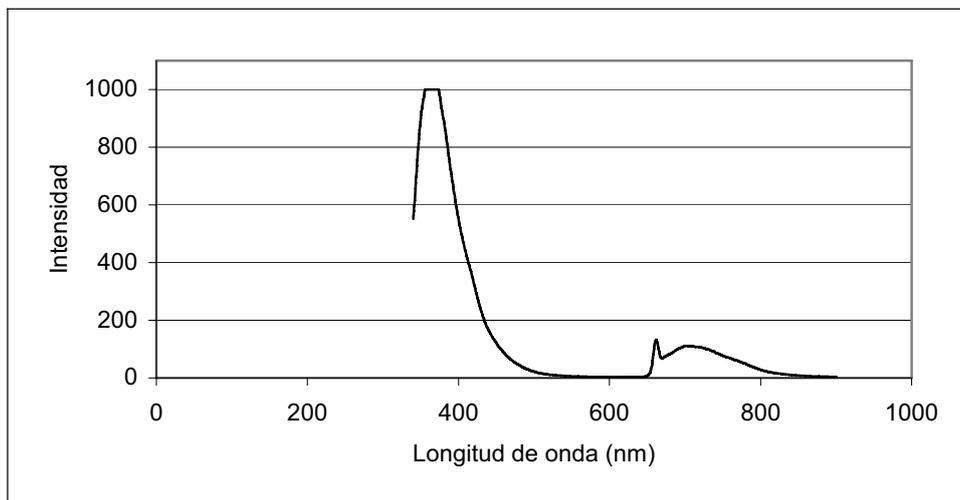


Figura 7-5 Barrido de emisión de PANI:ADBS excitando a 332 nm

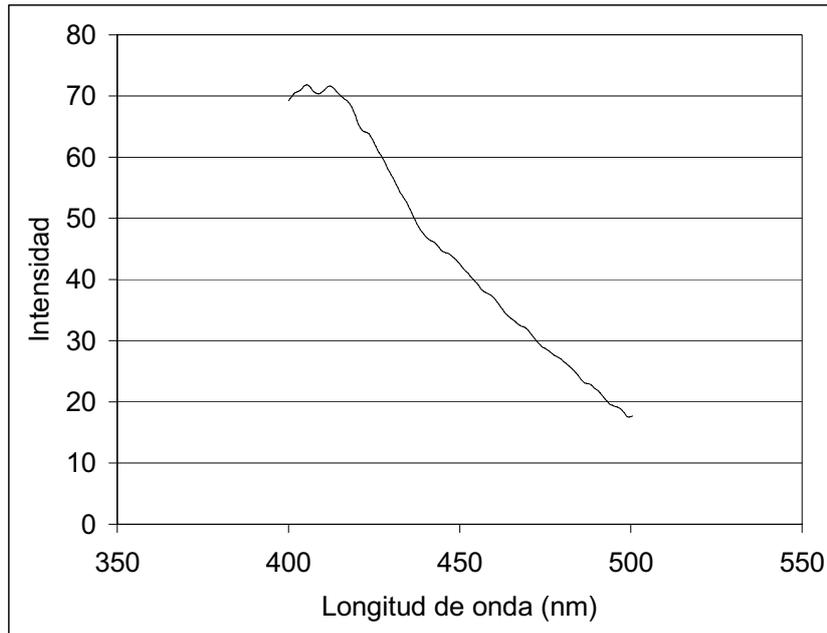


Figura 7-6 Barrido de emisión excitando a 364 nm

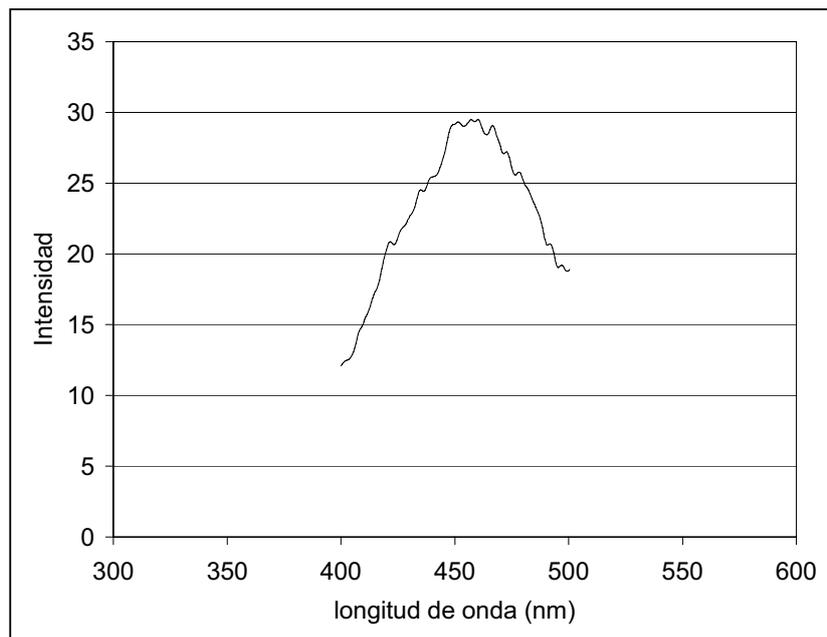


Figura 7-7 Barrido de emisión excitando a 389 nm.

En el barrido de emisión excitando a 332 nm se observa un pico muy intenso a 380 nm. Las emisiones resultantes de excitar a 364 y 389 nm resultaron de baja intensidad y con poca definición, los máximos se presentaron aproximadamente a

406 y 460 nm respectivamente. Excitando a 476 nm se debe de producir luminiscencia en alguna longitud de onda, para encontrar este valor de la emisión se realizó un barrido de emisión excitando a 476 nm, sin embargo la única señal observada fue la dispersión de Raleigh a la misma longitud de onda de excitación.

Para detectar alguna tendencia en la emisión se realizó un barrido síncrono, que es un espectro obtenido a una diferencia de longitud de onda constante entre los monocromadores de excitación y emisión. Se realizaron barridos cambiando la diferencia entre la excitación y emisión y se encontró que a diferencias muy pequeñas la intensidad de emisión en la región de 460 a 490 se incrementa. Utilizando el modo de barrido síncrono con  $\delta = 5$  nm se definen tres picos a 460, 468 y 484 nm. Siendo más intenso el de 468 nm.

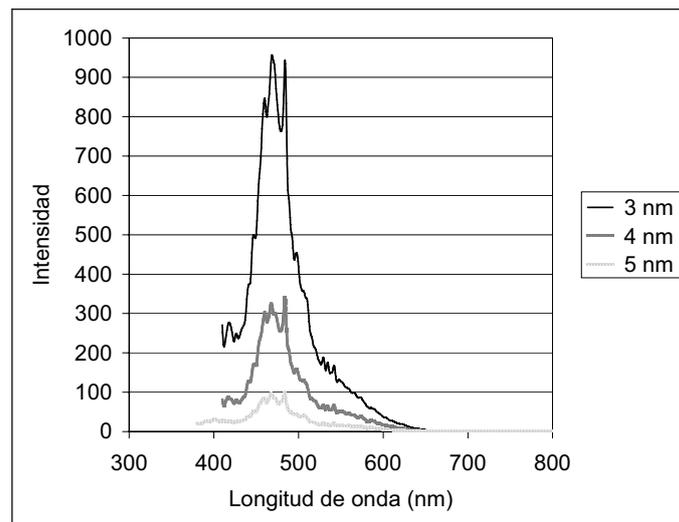


Figura 7-8 Barrido síncrono con diferentes valores de  $\delta$

De lo anterior se concluye que existe luminiscencia alrededor de 476 nm pero tiene un corrimiento de Stokes muy pequeño lo cual dificulta la detección de emisiones en forma aislada. Aún no se ha establecido con que están relacionadas las emisiones en el intervalo de 460 a 490, se propone que pudieran ser transiciones de relajación desde los niveles intermedios que están entre la banda de valencia y la banda de conducción.

También se obtuvo el espectro de barrido previo de polianilina dopada con ADBS después de agregar dos gotas de NaOH 0.1 M. La adición de NaOH provocó una disminución muy marcada en la intensidad de emisión a 476 nm .

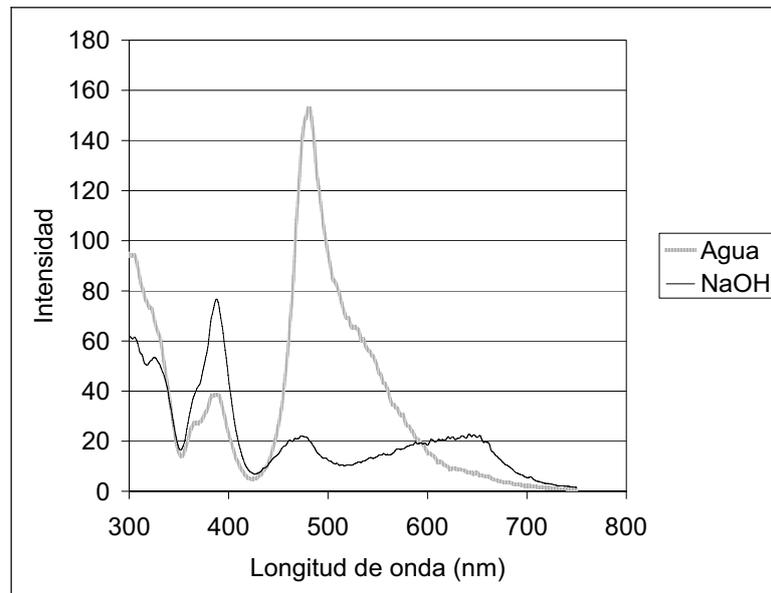


Figura 7-9 Barrido previo adicionando NaOH

Se ha observado que el tratamiento con NaOH también induce cambios en el espectro de absorción en el intervalo visible. Los cambios son atribuidos a la deprotonación de polianilina convirtiendo la sal de emeraldina en emeraldina base. Lo anterior nos indica que el grado de oxidación de la polianilina puede también dotarla de propiedades de emisión fluorescente en el intervalo visible.

El fenómeno de fluorescencia ha sido muy estudiado en polímeros conjugados derivados de poli(parafenilenos), sin embargo sobre fluorescencia de polianilina muy pocos artículos se han publicado hasta el momento. J. Gong<sup>79</sup> reporta fluorescencia de polianilina dopada con  $H_4SiW_{12}O_{40}$ , en sus estudios encontró dos regiones de emisión: excitando con 260 nm hay una banda de emisión aproximadamente a 360 nm y al excitar con 410 nm hay una banda de emisión alrededor de 610 nm. No proporcionan alguna explicación sobre el posible origen de la fluorescencia. Solo indican que está relacionado con la proporción de dopante adicionado.

M.K. Ram<sup>80</sup> reporta fluorescencia de polianilina en forma de leucoemeraldina con un máximo de emisión entre 450 nm y 500 nm a una longitud de onda de excitación de 365 nm. En un estudio utilizando oligómeros de anilina como compuestos modelo<sup>81</sup> se encontró para dímeros emisión alrededor de 370 nm excitando a 285 nm y para trímeros una emisión entre 400 y 420 al excitar a 310 nm.

R. G. Thorne<sup>82</sup> mostró que las unidades bencenoides en polianilina presentan fluorescencia, mientras que las unidades quinoideas no presentan fluorescencia observable. La fluorescencia inicia con la absorción  $\pi - \pi^*$  de las unidades bencenoides. J.Y. Shimano<sup>63</sup> por medio de un estudio con tetrámeros de anilina propuso que son necesarias más de dos unidades bencenoides que no estén adyacentes a una unidad quinoidea para que la molécula presente fluorescencia. La fluorescencia de la anilina es causada por las unidades reducidas bencenoides y es enfriada cuando tales grupos están adyacentes a una unidad oxidada quinoidea.

#### **7.1.4. Análisis termogravimétrico**

Se utilizó la técnica de análisis termogravimétrico para la caracterización de la polianilina dopada con ADBS y polianilina desdopada utilizando hidróxido de sodio. A través de TGA se obtuvieron curvas de pérdida de masa en función de la temperatura de polianilina – ADBS y desdopada.

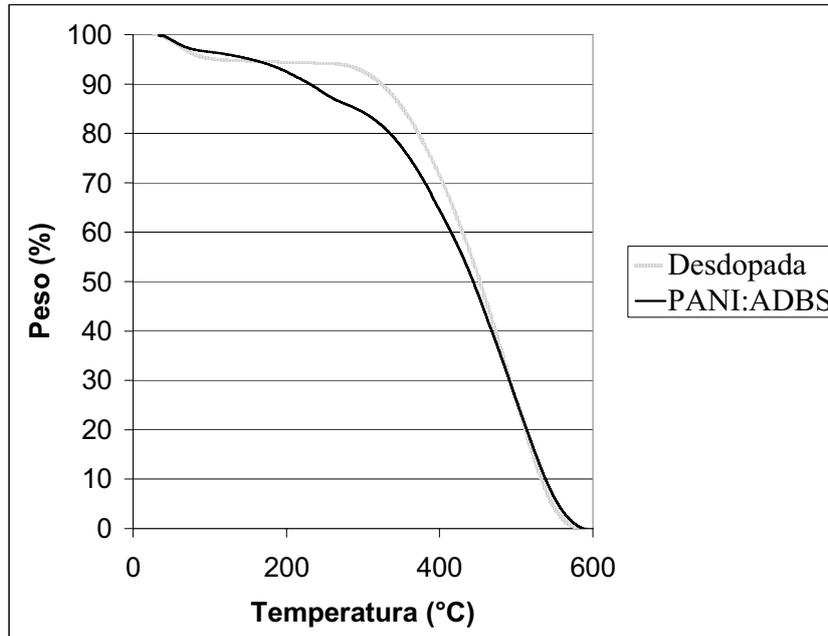


Figura 7-10 TGA de PANI:ADBS

En la curva correspondiente a la polianilina desdopada hay dos procesos de pérdida de masa a 50 °C y 320 °C. El primero referente a humedad y el segundo a la termodescomposición de la polianilina. La curva para la polianilina dopada con ADBS presenta una tercera pérdida de masa evidente a 170 °C, comparando las curvas podemos deducir que este proceso se debe al ADBS por ser el componente más volátil.

Los datos generados del análisis termogravimétrico se utilizaron para fijar los parámetros para los experimentos de termoluminiscencia. La temperatura debe de ser menor a 320 °C si queremos evitar la descomposición de la polianilina y utilizar un máximo de 170 °C si se pretende evitar la separación del ADBS.

#### 7.1.5. Termoluminiscencia

La mejor definición se obtuvo irradiando la muestra con luz ultravioleta durante un minuto y después dejando en reposo en un cuarto oscuro durante cinco minutos antes de realizar el calentamiento.

En la Figura 7-11 se muestra la curva de termoluminiscencia para PANI:ADBS podemos observar un aumento en la intensidad a partir de 50 °C llegando a un máximo en aproximadamente 80 °C formando un hombro, después continúa aumentando a partir de 95 °C y alcanza su máxima intensidad a 120 °C. En un segundo experimento se dejó la muestra en reposo con exposición a luz visible durante cinco minutos después de irradiar con ultravioleta, la exposición a la luz provoca la desaparición de la emisión a 80 °C, quedando únicamente la emisión a 120 °C con una intensidad ligeramente menor. El comportamiento anterior en las curvas de termoluminiscencia nos indica que existen trampas que atrapan los electrones situadas a dos diferentes niveles de energía con valores dentro de la brecha prohibida. Los electrones excitados por luz ultravioleta pasan al siguiente nivel de energía, durante el proceso de relajación son atrapados, y permanecen en los niveles hasta adquirir la energía suficiente para salir de las trampas, subir al primer nivel excitado y emitir energía al regresar al estado fundamental.

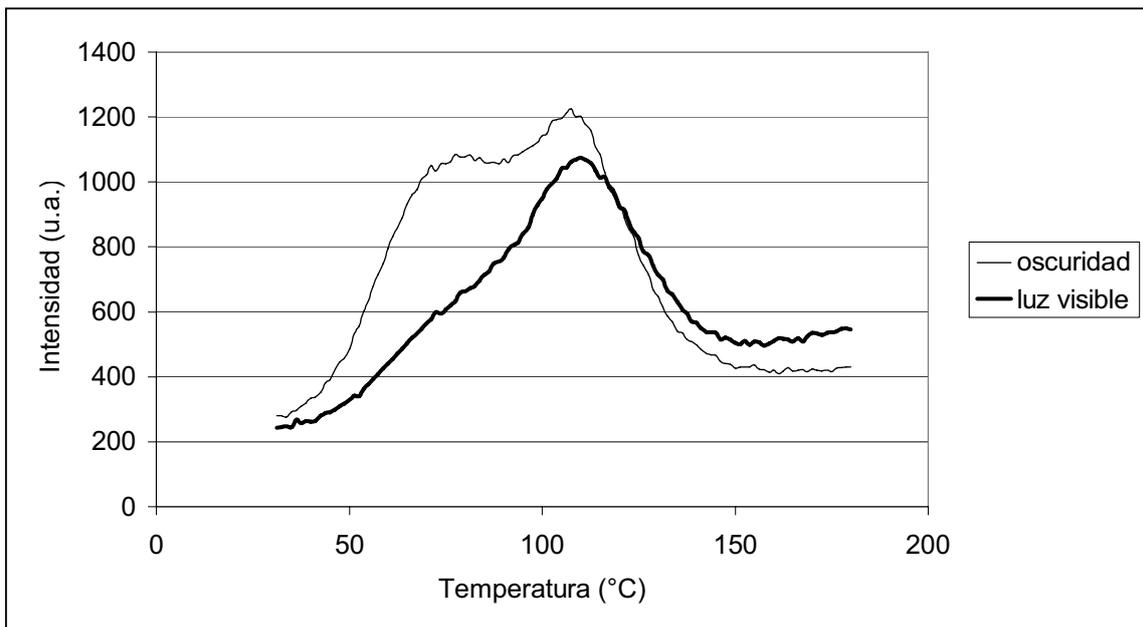


Figura 7-11 Termoluminiscencia de PANI:ADBS

Reportes relacionados al estudio de termoluminiscencia en polímeros conjugados solo se encontró una referencia<sup>83</sup> en la cual se propone un algoritmo y se aplica

para el cálculo de propiedades termoluminiscentes en sistemas de una dimensión. El modelo predice dos picos de emisión cerca de 480 K y 550 K.

## 7.2. Mezclas de PBMA con PANI:ADBS

Se prepararon mezclas de PBMA con PANI:ADBS a diferentes concentraciones y se caracterizaron por las técnicas de Infrarrojo, UV-Vis, Fluorescencia y Triboluminiscencia.

### 7.2.1. Espectroscopia de infrarrojo

En la Figura 7-12 se muestra el espectro de infrarrojo de las mezclas de PBMA con PANI:ADBS. Las muestras con bajas concentraciones de 5 % y 10 % de PANI:ADBS tienen muy poco efecto en los espectros, únicamente aparecen los mismos picos presentes en la muestra de PBMA sin polianilina.

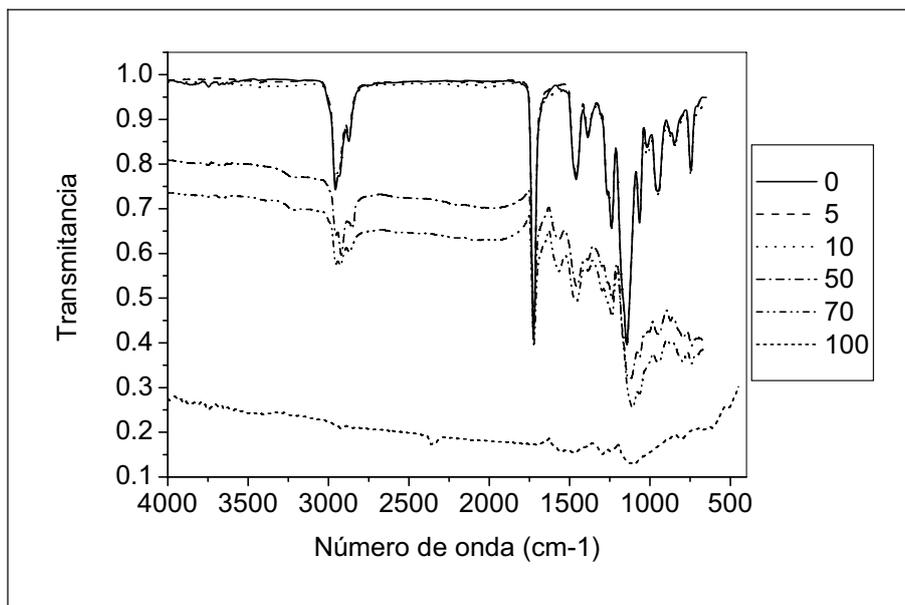


Figura 7-12 Espectro de infrarrojo de mezclas de PBMA con PANI:ADBS

Los espectros de las muestras a concentraciones de 50 y 70 % de PANI:ADBS presentan una banda amplia de absorción para el intervalo total del espectro la cual es característica de polianilina en la forma dopada. También inician su aparición los picos a  $1109\text{ cm}^{-1}$  y  $1566\text{ cm}^{-1}$  los cuales corresponden a los enlaces S=O del grupo sulfónico y el anillo bencénico de polianilina respectivamente. El resto de las bandas están superpuestas.

### 7.2.2. Espectroscopia de ultravioleta - visible

En la Figura 7-13 Se muestran los espectros de absorción de UV - visible para mezclas de PBMA con PANI:ADBS. La línea a 0 % corresponde a PBMA sin PANI:ADBS el cual es un material que absorbe fuertemente a valores debajo de 300 nm.

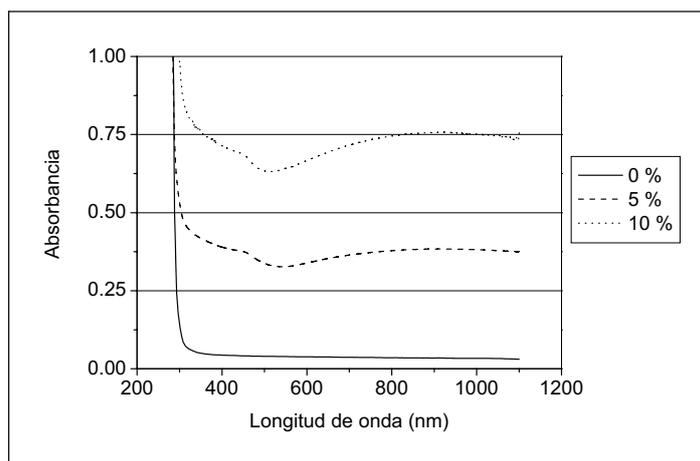


Figura 7-13 Espectro de absorción UV – Vis para placas de PBMA – PANI:ADBS a diferentes concentraciones

En las concentraciones de 5 y 10% se observan las mismas características de absorción de longitud de onda de la PANI:ADBS cambiando únicamente la absorbancia según la concentración. Las bandas características para PANI:ADBS; absorción alta a partir de 340 nm, hombro a 440 nm y una banda ancha de absorción con un máximo en 900 nm. Al observar estas bandas podemos concluir que la polianilina no sufrió un cambio en su estado durante el proceso de extrusión que pudiera haber sido provocado por la alta temperatura del proceso.

Para concentraciones de 50 y 70 % de PANI:ADBS los valores de absorbancia superaron los límites de registro del equipo utilizado.

### 7.2.3. Fluorescencia

Se determinó la fluorescencia de las mezclas de PBMA - PANI:ADBS. Se utilizaron muestras en forma de hojas de 0.5 mm de espesor, 1 cm de ancho por 3 cm de largo obtenidas utilizando un extrusor de laboratorio

Para la determinación de fluorescencia se utilizó un espectrómetro de luminiscencia Perkin Elmer LS 50B en modo de barrido de emisión excitando a 300 nm.

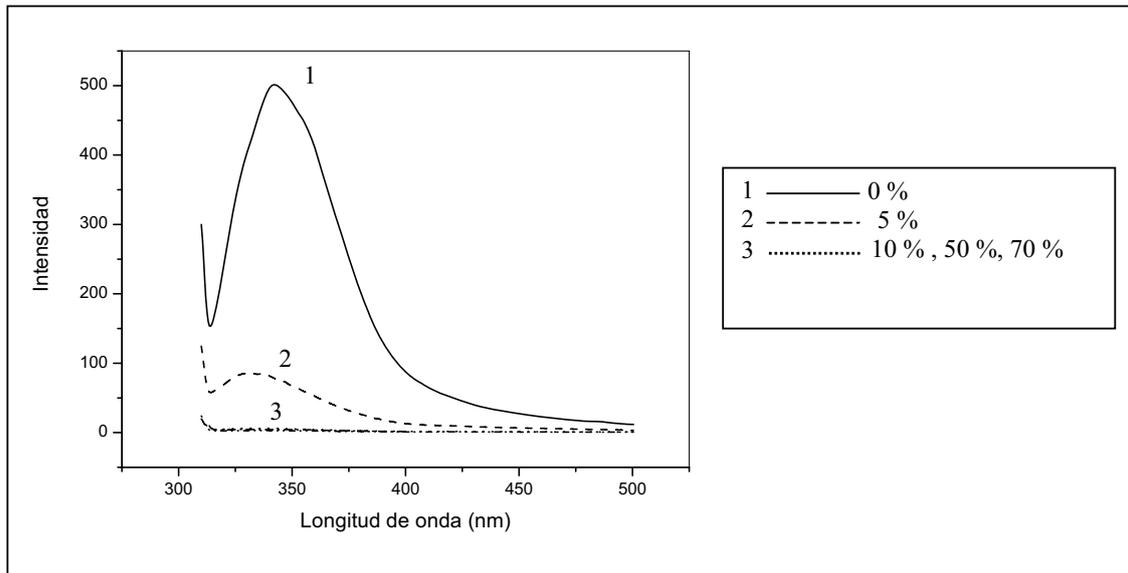


Figura 7-14 Fluorescencia de PBMA – PANI:ADBS excitando a 300 nm.

La excitación a 300 nm provoca una intensa emisión a 340 nm para las muestras de PBMA en forma pura (1). Para la muestra de 5% (2) de PANI:ADBS se observa una marcada disminución en la intensidad de fluorescencia, el efecto es tal que con solo agregar 5 % de PANI:ADBS la intensidad disminuye a cerca de una décima parte y para concentraciones de 10 % la disminución es de dos órdenes de magnitud.

Para las concentraciones de 50 % y 70 % la disminución en fluorescencia es de tal proporción que ya no se logran apreciar en la gráfica.

El punto de máxima emisión para la mezcla de PBMA con 5 % de PANI:ADBS es a 331 nm. De acuerdo a los resultados anteriores el efecto de la PANI:ADBS es de disminuir la intensidad de luminiscencia y adicionalmente provoca un corrimiento del espectro hacia longitudes de onda menores.

## Capítulo 8

# Construcción de un sistema de medición de triboluminiscencia

Lograr ejercer un esfuerzo sobre un material y al mismo tiempo mantenerlo aislado en un lugar oscuro no es una situación fácil de lograr. La oscuridad debe de ser suficiente para que el instrumento utilizado en la recolección de la luz se acerque a su respuesta de cero. La forma más fácil de lograrlo es utilizar nuestras manos para ejercer el esfuerzo mecánico y nuestros ojos para detectar la emisión de luz. En esta situación tendríamos que colocarnos en un cuarto oscuro y esperar alrededor de 20 minutos para adecuar nuestros ojos a la oscuridad. Cuando la vista se acostumbra a la oscuridad se empiezan a detectar pequeñas aberturas dentro del cuarto que permiten la entrada de cierta cantidad de luz. Es necesario cerrar las pequeñas entradas de luz y repetir el procedimiento de adecuar la vista al nuevo nivel de oscuridad. Es difícil en nuestros días encontrar un lugar lo suficientemente oscuro como para poder observar la débil emisión de un fenómeno de TBL. La luz eléctrica dispersa por todas las ciudades durante la noche evita que hasta el más escondido rincón esté totalmente a oscuras. Una vez alcanzado el máximo nivel posible de aislamiento se procede a efectuar la aplicación de un esfuerzo mecánico en la muestra a estudiar. El esfuerzo puede realizarse en diferentes formas y es necesario seccionar la más adecuada para nuestros propósitos y el tipo y dimensiones del cuerpo a estudiar. Podemos por ejemplo chocar dos trozos de cristal si el tamaño permite sostenerlos con las manos. También podríamos utilizar alguna herramienta como un martillo o unas pinzas para ejercer el esfuerzo. Durante el experimento debemos mantener nuestra vista enfocada en el material, esto es particularmente difícil si hemos aislado eficientemente el lugar. Será casi imposible ver nuestras propias manos.

En la situación anteriormente descrita la realización del experimento se facilita por el hecho de que el instrumento que ejerce el esfuerzo, el detector de emisión y el sistema de control son solo uno (nuestro cuerpo) que se encuentra dentro del cuarto oscuro. Si tratamos de repetir el experimento pero utilizando un detector fotoelectrónico debemos decidir si el sistema de captura de datos, por ejemplo una computadora, estará también dentro del cuarto. Tener una computadora dentro del cuarto oscuro añade algunas fuentes de luz (leds de indicación además de la pantalla) que debemos tratar de eliminar u ocultar. Otra solución sería sacar el sistema de captura de datos fuera del cuarto oscuro, con lo que tendríamos que agregar algún sistema para manipular el equipo que efectúa el esfuerzo sobre el material.

Para lograr medir la intensidad de TBL en nuestros materiales se construyó un equipo especial a partir de un disco rotatorio que gira a 3600 rpm accionado con un motor eléctrico con un regulador de picos que garantizan una frecuencia de rotación y estabilidad.

Porciones pequeñas de placas se adhirieron al disco rotatorio usando cinta adhesiva. Una punta de diamante de 30 puntos colocada en un brazo oscilante y se utilizó para rayar la superficie de la muestra. En el brazo se instaló un soporte para colocar un peso que efectuara una carga constante sobre la muestra.

Se colocó a 2 cm de la muestra un fotosensor Hamamatsu H7712-05 sensible en el intervalo de 180 nm a 650 nm. El fotosensor H7712-05 esta equipado con un tubo fotomultiplicador (PMT) de 13 mm de diámetro, una fuente de alto voltaje y un amplificador ensamblado en una caja compacta de aluminio. También incluye un convertidor de corriente a voltaje el cual elimina la necesidad de un amplificador externo.

La señal de salida del fotodetector se acopló a una tarjeta de adquisición de datos Dr DAQ de la marca Pico Technology, conectada a una computadora personal (PC), con software para simulación de osciloscopio digital y una velocidad de

captura de hasta 10 000 datos por segundo cuando se utilizaba en intervalos cortos de tiempo menores a 200 ms.

El esquema del equipo se muestra en la Figura 8-1.

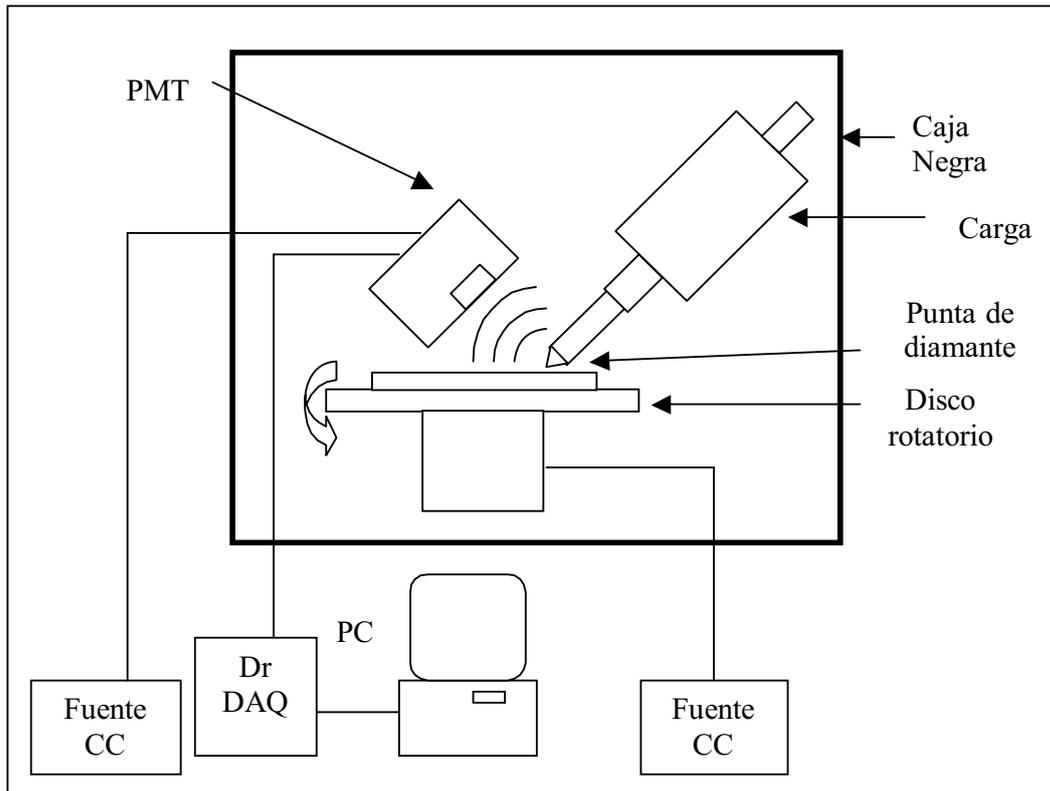


Figura 8-1 Esquema del equipo de Triboluminiscencia

Los experimentos de rayado y detección de TBL se realizaron dentro de una caja oscura en un cuarto limpio clase 1000 para prevenir interferencias en los resultados.

### 8.1. Evaluación de triboluminiscencia

En las pruebas preliminares de funcionamiento se tuvo dificultad para estabilizar la señal en la línea base. Se observaba un rizo y picos ocasionales de baja intensidad. Se logró disminuir el ruido aumentando el aislamiento de la caja oscura, pero aún cuando disminuyó la frecuencia de aparición de picos ocasionales, siguieron presentándose pero a intervalos mayores. En las pruebas iniciales los gráficos obtenidos al rayar la muestra no fueron muy diferentes de los

obtenidos con la muestra en reposo (sin fricción). Se varió el peso ejercido sobre la muestra y se cambió el dispositivo utilizado para la fricción. Se utilizó una esfera de acero, una astilla de vidrio y una punta de diamante.

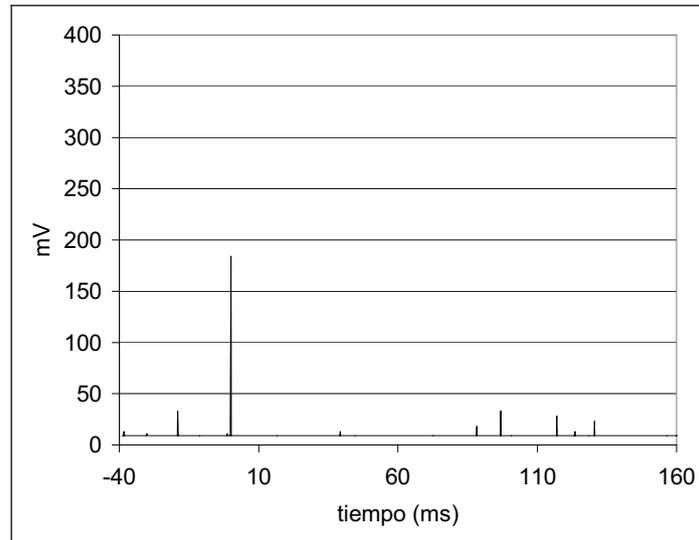


Figura 8-2 Señal obtenida del fotomultiplicador con la muestra en reposo

Al rayar las muestras de PBMA – PANI:ADBS se encontró una diferencia en los gráficos obtenidos. Se ensayaron mezclas de PBMA con diferentes concentraciones de PANI:ADBS. Se encontró un aumento en la intensidad y el número de picos a bajas concentraciones de PANI:ADBS en las mezclas.

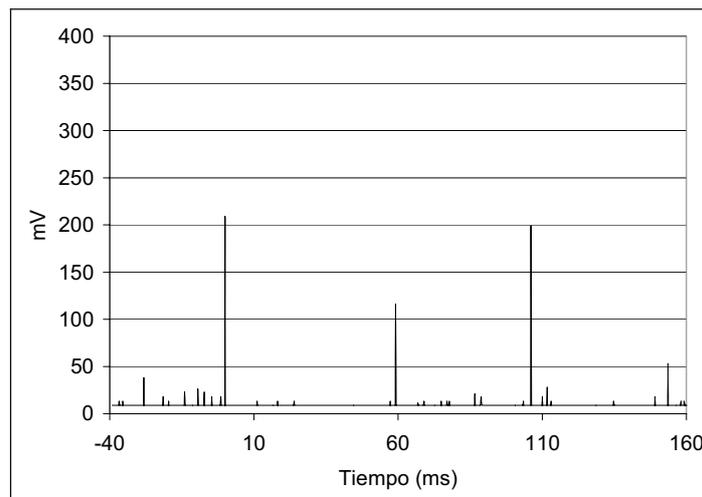


Figura 8-3 Triboluminiscencia de PBMA con 70 % de PANI:ADBS

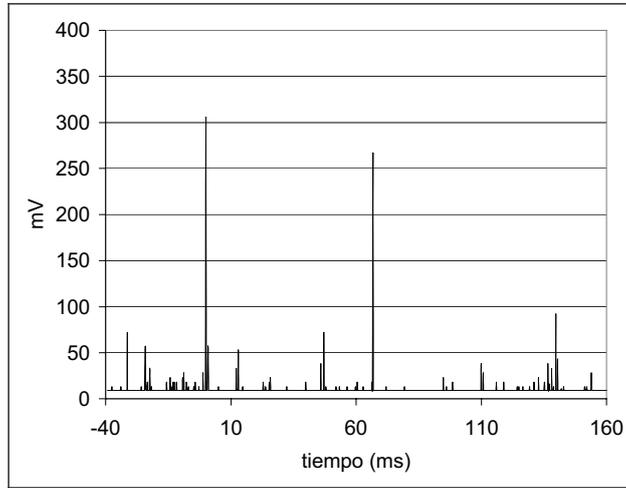


Figura 8-4 Triboluminiscencia de PBMA con 10 % de PANI:ADBS

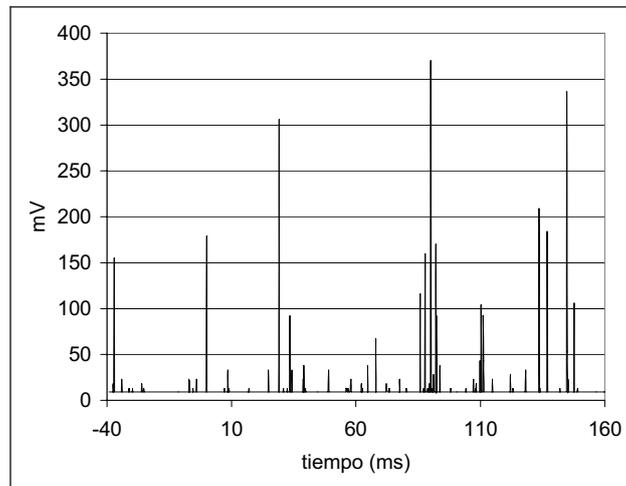


Figura 8-5 Triboluminiscencia de PBMA con 5 % de PANI:ADBS

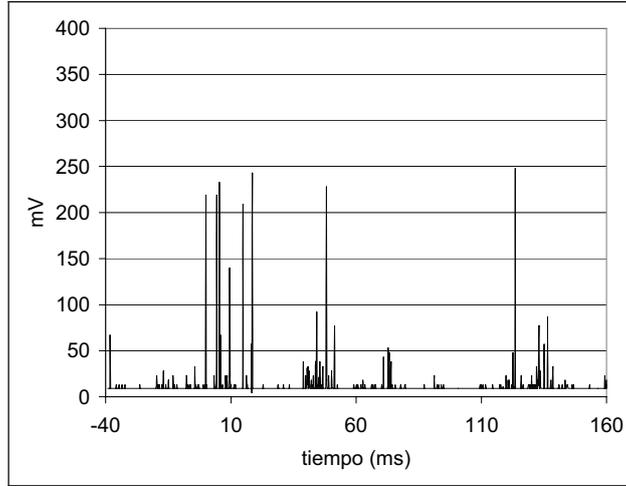


Figura 8-6 Triboluminiscencia de PBMA sin PANI:ADBS

Para verificar el comportamiento anteriormente descrito, se realizaron diez mediciones de cada una de las muestras y se calculó un valor promedio para cada una de ellas. Los resultados son los siguientes:

Tabla 8-1 Valores promedio de intensidad de TBL para PBMA – PANI:ADBS

| % PANI:ADBS | Intensidad de luminiscencia (u.a.) |
|-------------|------------------------------------|
| 0           | 2026                               |
| 5           | 2318                               |
| 10          | 1769                               |
| 50          | 307                                |
| 70          | 193                                |

La gráfica de los datos en la Figura 8-7 describe que a bajas concentraciones de PANI:ADBS el efecto de triboluminiscencia es mayor. El efecto de baja emisión a concentraciones altas puede ser atribuido a una auto absorción de PANI:ADBS. A pesar de esto la intensidad de TBL a concentraciones de hasta 10% de

PANI:ADBS es suficientemente intensa comparado con la fluorescencia de las muestras a 10 % de PANI:ADBS. Las relativamente altas emisiones de TBL comparadas con fluorescencia pueden atribuirse a que la TBL es un fenómeno superficial y no tiene tanto efecto la autoabsorción que disminuye la fluorescencia al originarse desde todo el volumen del material.

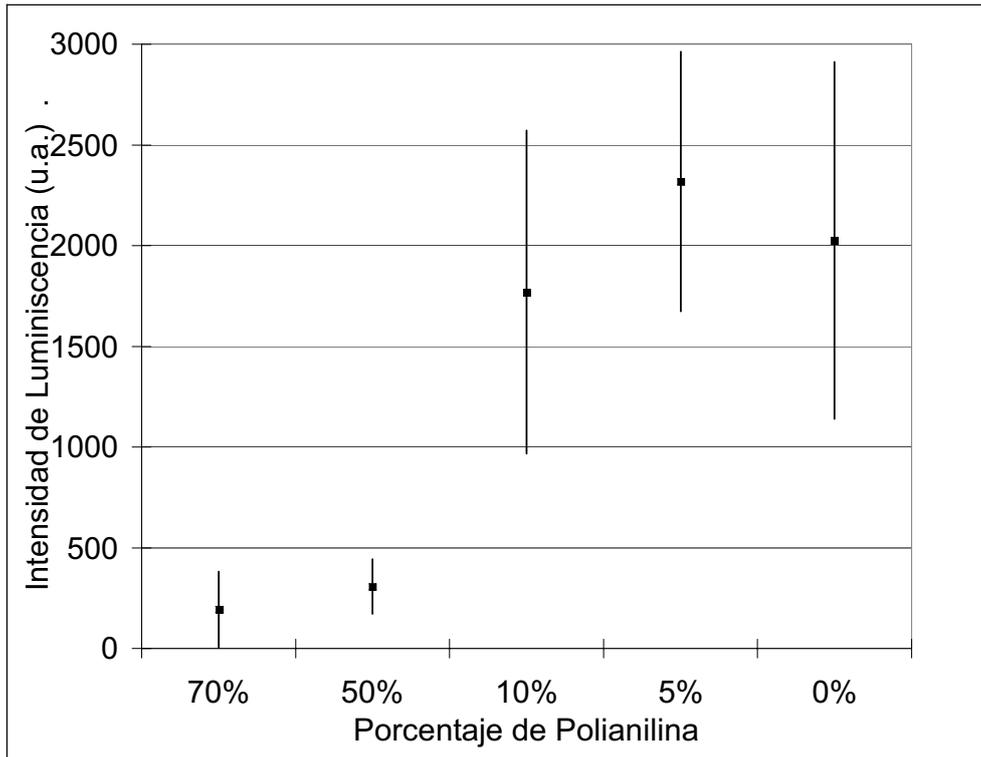


Figura 8-7 Valores promedio de triboluminiscencia para diferentes muestras

Otra explicación podría ser el inicio del umbral de percolación para la conductividad eléctrica, las muestras con concentraciones de PANI:ADBS menores a 50 % resultaron con conductividades menores a  $10^{-9}$  S /cm las cuales se pueden considerar como materiales aislantes<sup>84</sup>.

La disminución de la intensidad de TBL a 50 % coincide con el inicio de la conductividad eléctrica para las mezclas de PBMA–PANI:ADBS. Para concentraciones de 50 % las mezclas tienen una conductividad eléctrica de  $6.4 \times 10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$  y con una concentración de 70 % tienen una conductividad de  $2.3 \times 10^{-4}$  S  $\text{cm}^{-1}$ .

El aumento en conductividad eléctrica disminuye la carga de las superficies de reciente creación disminuyendo la TBL. Este fenómeno apoya el modelo de la descarga de gases entre superficies recientes.

La diferente intensidad de TBL observada para diversos cristales orgánicos por Chandra<sup>24</sup> revela que no se tiene una correlación con otras propiedades como podría ser su constante piezoeléctrica. También se han realizado intentos por correlacionar las propiedades de las moléculas con la actividad de TBL, como en el caso de Zink<sup>6</sup> que estudió diversos estereoisómeros de azúcares llegando a la conclusión de que la propiedad de ser TBL podría estar más relacionada con la estructura cristalina.

Al estudiar materiales principalmente amorfos no tenemos una base de una estructura cristalina para hacer la correlación, pero no debemos olvidarnos de otras propiedades del material que puedan influir como puede ser su transición vítrea ( $T_g$ ). Los polímeros con  $T_g$  mayor ofrecen un área de superficie nueva más grande después de provocar una grieta por el método de rayado. Otro factor podría ser el peso molecular, el cual está relacionado con el número de unidades terminales, y se debe de ser considerado en el análisis cuando el polímero se sintetiza por radicales libres utilizando un iniciador que contiene unidades fluorescentes.

Es de hacer notar una comparación con los resultados de fluorescencia de la sección 7.2.3 y sobre la Figura 7-14 que muestra la fluorescencia de las mezclas de PBMA – PANI:ADBS, en las cuales se observó una gran disminución en la intensidad con agregar únicamente el 5 % de PANI:ADBS, a pesar de la marcada disminución de fotoluminiscencia en las muestras que tienen 5 y 10 % de PANI:ADBS, la intensidad de TBL en las mismas muestras disminuye muy poco. Para mejorar el entendimiento de estos procesos se buscó obtener el espectro de emisión de triboluminiscencia para las mezclas de PBMA con PANI:ADBS.

## **8.2. Espectroscopia de triboluminiscencia**

Se intentó obtener el espectro de TBL utilizando los siguientes equipos:

Espectrómetro equipado con fibra óptica Ocean Optic, S2000 UV Visible.

Espectrofluorómetro Photon Technology International PTI / C-700 equipado con monocromador, fotomultiplicador y contador de fotones

Espectrógrafo de imagen fija Jobin Yvon Triax 320 equipado con rejilla de difracción holográfica cóncava de alta eficiencia y arreglo de detectores CCD de 2048 por 512 con iluminación frontal enfriado con nitrógeno.

En ninguno de los tres equipos fue posible detectar la emisión de triboluminiscencia. Lo que se atribuye a que el detector debe de colocarse a muy corta distancia del material que se está friccionando y en estos equipos la distancia se aumenta al incorporar el monocromador.

Para los materiales cristalinos que tienen una emisión mas intensa es posible obtener su espectro si rompemos el cristal frente a un monocromador. Sin embargo se debe de sincronizar adecuadamente el equipo para tomar la lectura exactamente en el momento de la ruptura del cristal. Además se debe de utilizar un dispositivo multicanal que permita la toma simultánea de todos los valores de frecuencia del intervalo del espectro a analizar. Los dispositivos de CCD han facilitado la tarea al tener toda una superficie de detectores que toman la lectura a un mismo tiempo.

Sin embargo cuando el material emite muy pocos fotones la lectura debe de realizarse en forma tal que la mayor cantidad de ellos lleguen hasta el detector. La utilización de un monocromador en estas circunstancias no es muy recomendable ya que aumenta la distancia entre la fuente y el dispositivo detector. Además los detectores CCD no son tan sensibles como los fotomultiplicadores. Por lo que en estos casos se recomienda utilizar tubos fotomultiplicadores colocados a la distancia más próxima posible al material que se está analizando. Una técnica que

se ha desarrollado para formar el espectro es utilizar una serie de filtros ópticos calibrados de banda estrecha<sup>17</sup>.

Utilizando filtros se puede tener una región del espectro para cada uno de los filtros utilizados de acuerdo a las especificaciones. La ventaja de utilizar filtros es que la distancia del fotomultiplicador a la muestra no se incrementa en gran medida.

Se utilizaron cuatro filtros ópticos de interferencia de banda estrecha con FWHM de 10 nm con un máximo de transmitancia a 340, 380, 410 y 470 nm.

Los filtros de interferencia Oriel con diámetro de 25 mm fueron suministrados con sus gráficas de transmisión, pero además fueron calibrados con un espectrómetro marca Spectronic Genesis 2PC UV – Visible. Los espectros de transmisión de UV – Visible para cada uno de los filtros se muestran en la Figura 8-8.

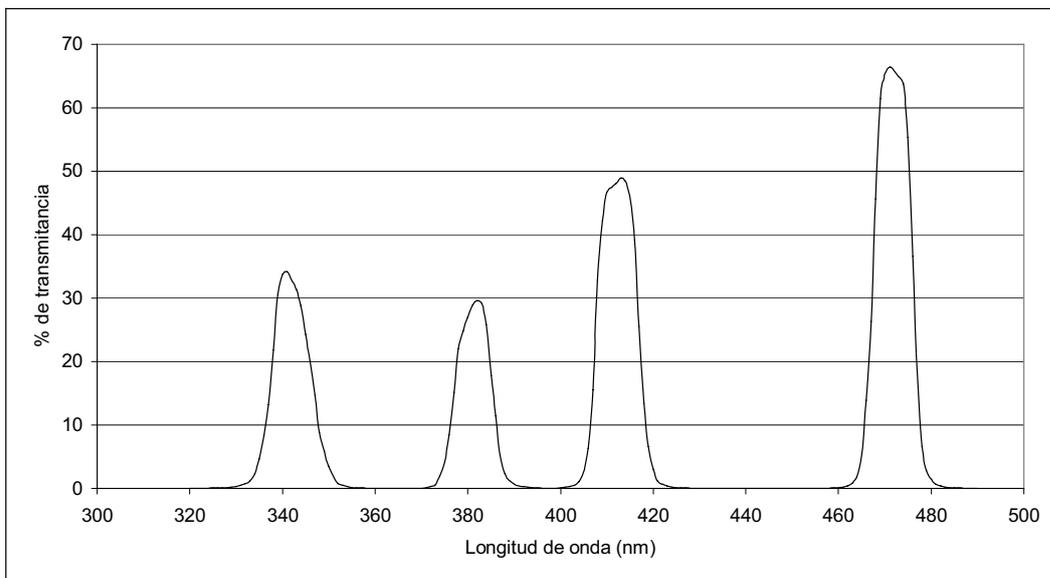


Figura 8-8 Análisis espectral de filtros

Los filtros de interferencia se colocaron frente a un tubo fotomultiplicador Hamamatsu H7712 – 05 con interfaz DrDAQ a una PC.

Las muestras se colocaron sobre un disco giratorio a 3600 rpm y se rayaron con una punta de diamante. Se tomaron diez lecturas de la emisión de luz durante el rayado con cada uno de los filtros y se calculó el promedio. Las señales individuales tuvieron alguna variación, pero se pudo obtener un promedio significativo después de 10 lecturas, con barras de desviación estándar que fueran suficientemente pequeñas para permitir obtener un espectro razonable.

Los espectros obtenidos para cada una de las muestras se presentan en las figuras siguientes. Las escalas de las gráficas permanecen iguales para todas las figuras para efectos de comparación.

En la Figura 8-9 podemos apreciar que la emisión triboluminiscente para el PBMA tiene una longitud de onda principalmente alrededor de 340 nm en el intervalo ultravioleta. De la Figura 8-10 a la Figura 8-13 se puede observar como el incremento de concentración de polianilina en la mezcla provoca una disminución de la intensidad de emisión en la longitud de onda de 340 nm.

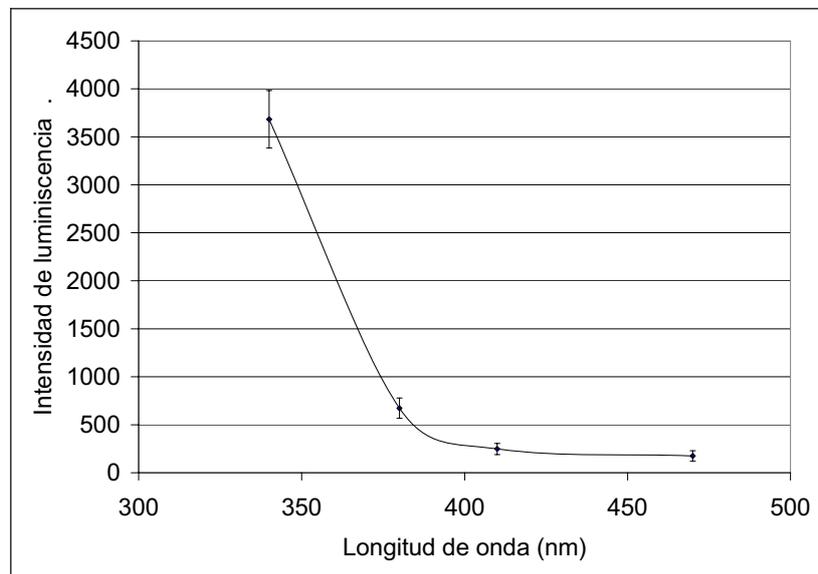


Figura 8-9 Espectro de triboluminiscencia de muestra de PBMA

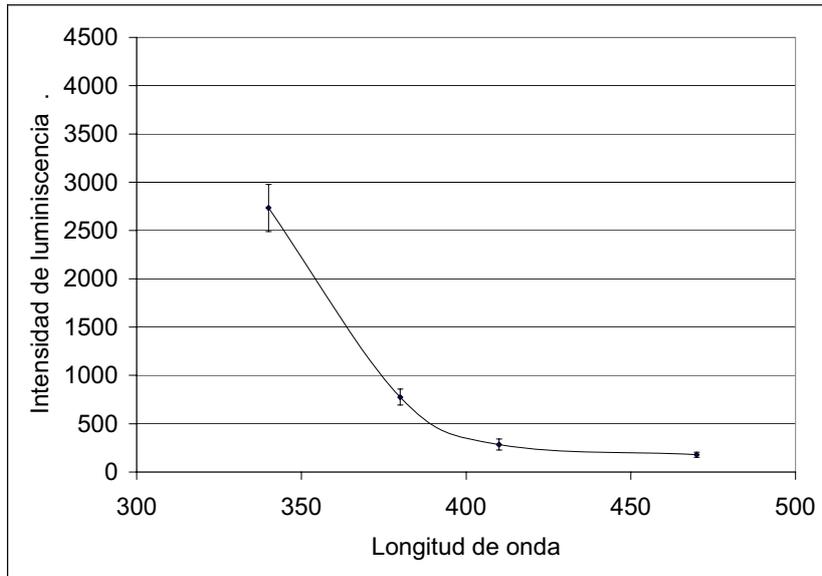


Figura 8-10 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 5 % de PANI:ADBS

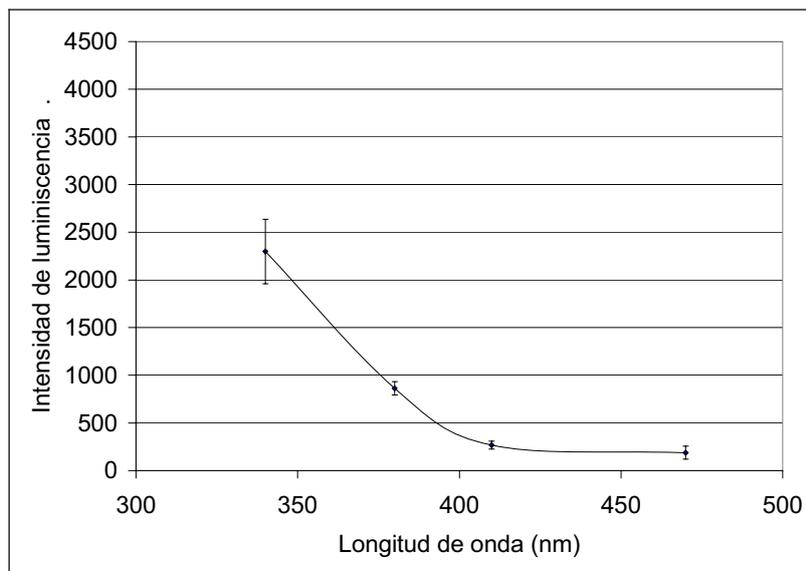


Figura 8-11 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 10 % de PANI:ADBS

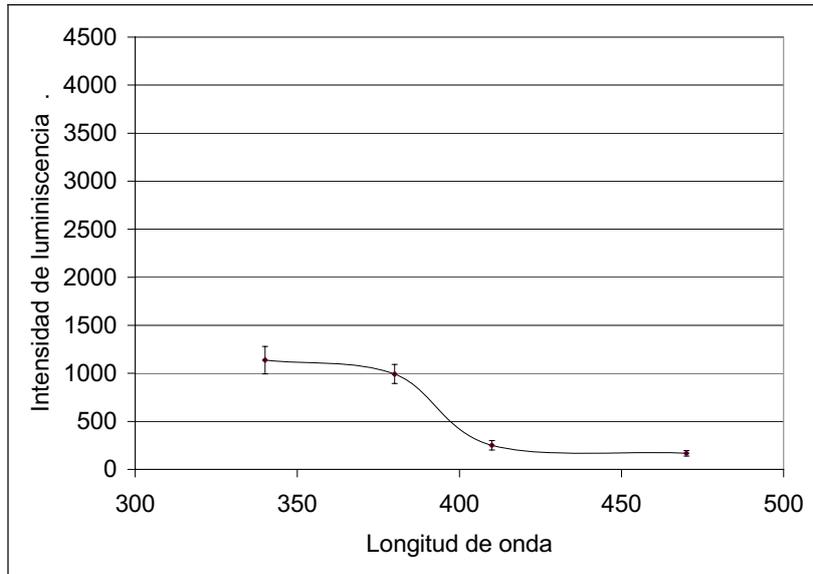


Figura 8-12 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 50 % de PANI:ADBS

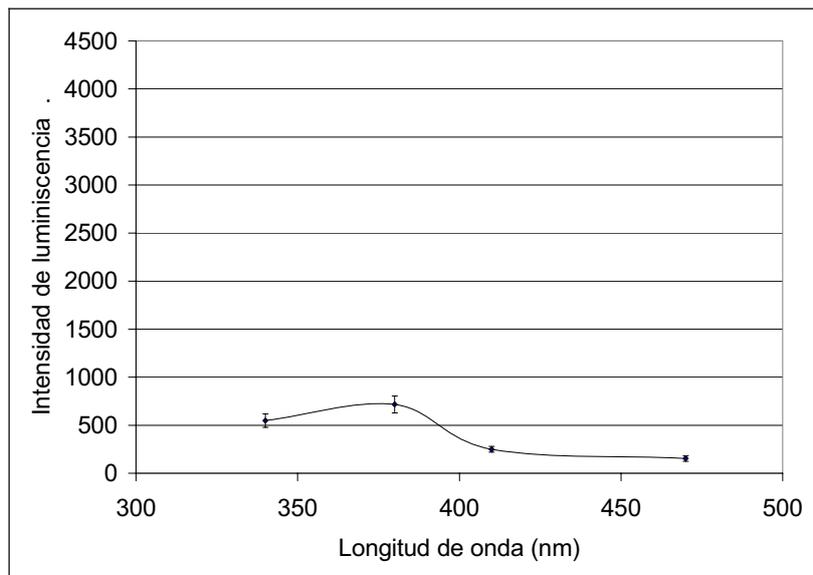


Figura 8-13 Espectro de triboluminiscencia de PBMA con 70 % de PANI:ADBS

La intensidad de luminiscencia a 380 nm (utilizando el segundo filtro) no tiene una tendencia a disminuir. Contrastando con la anterior tiene un ligero aumento y se mantiene aproximadamente en valores similares. La intensidad medida en el punto de 380 nm debería también de disminuir si fuera provocado por las mismas transiciones de la emisión a 340 nm.

Los valores de intensidad para los dos filtros restantes (410 y 470 nm) se conservan en valores similares.

A pesar de la marcada disminución de fotoluminiscencia en las muestras que tienen polianilina, se ha encontrado que la triboluminiscencia de las mismas muestras no disminuye en la misma proporción.

El comportamiento anterior, aumento en la longitud de onda de 380 nm y disminución en 340 nm, puede ser la causa de una compensación de la intensidad total. Este efecto explica que la intensidad total de los ensayos de triboluminiscencia en la Figura 8-7 en la cual se observa que los valores promedio de TBL para diferentes muestras no disminuyen en forma tan marcada al aumentar la concentración de PANI:ADBS como lo hacen los espectros de fotoluminiscencia de las muestras a las mismas concentraciones.

El efecto de la concentración de PANI:ADBS en la intensidad de TBL en las mezclas de PBMA-PANI:ADBS puede observarse mejor si graficamos la intensidad de triboluminiscencia contra la concentración de polianilina para cada uno de los filtros como se muestra en las siguientes figuras:

La Figura 8-15 indica el efecto de la concentración de polianilina en la intensidad triboluminiscente con una longitud de onda de 380 nm. Se observa un ligero incremento en la emisión al aumentar la concentración desde 0 a 50 %. Después la intensidad disminuye al llegar a la concentración de 70 %.

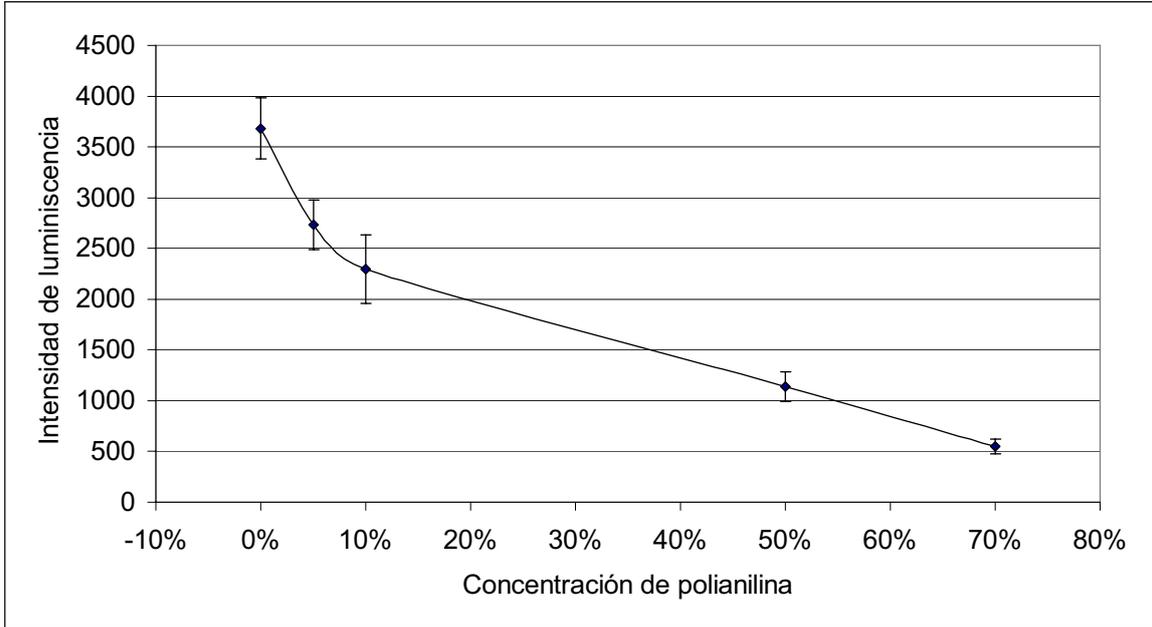


Figura 8-14 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 340 nm

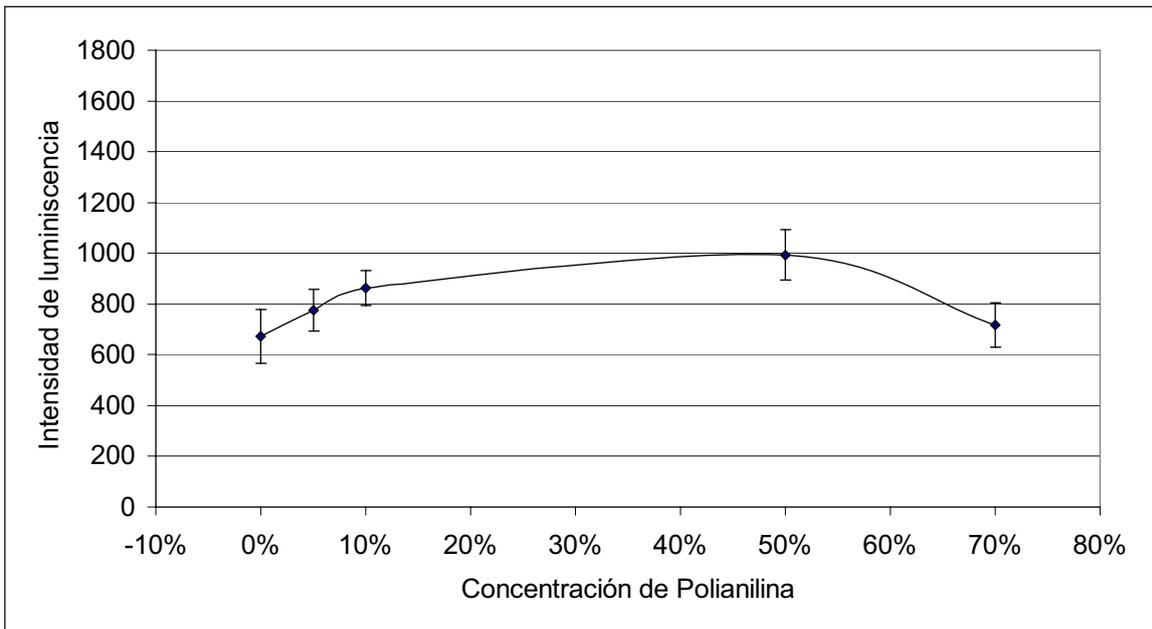


Figura 8-15 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 380 nm

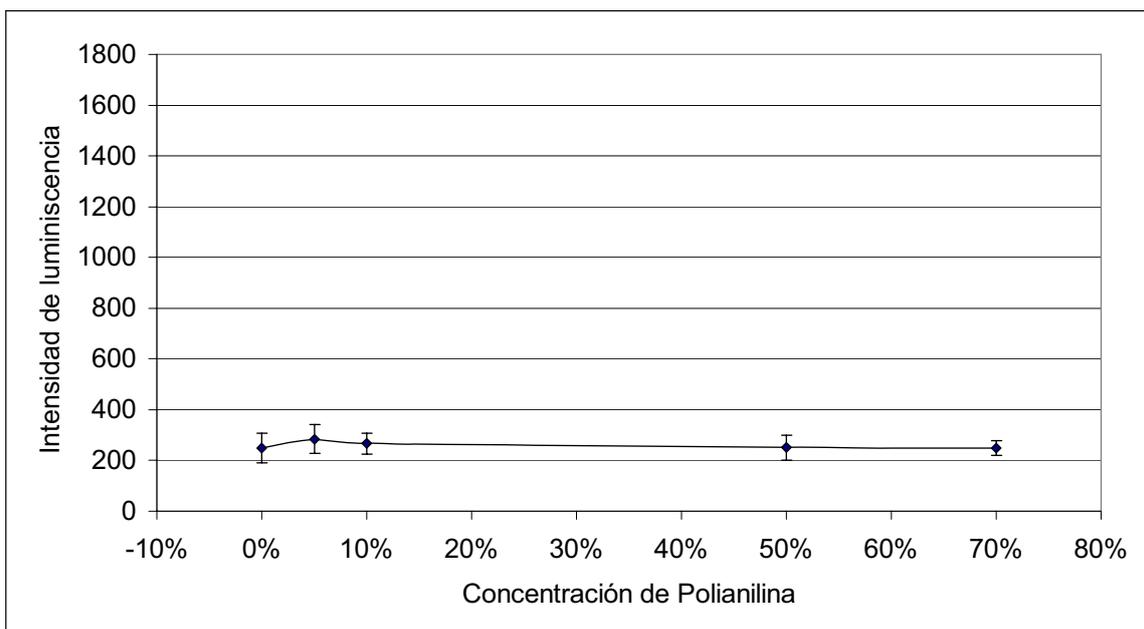


Figura 8-16 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 410 nm

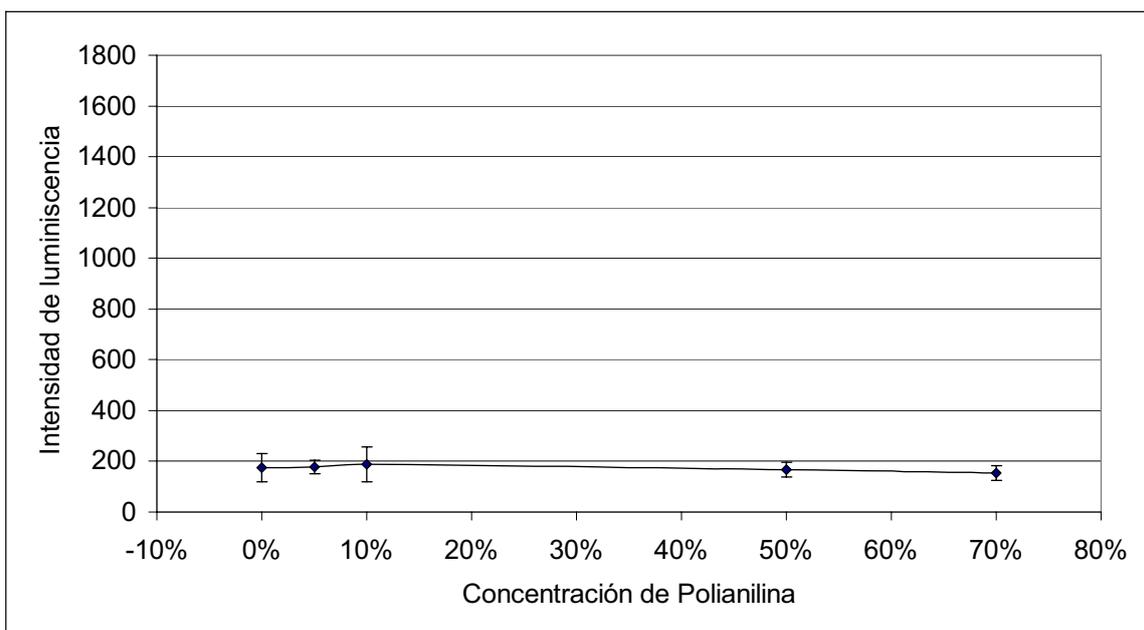


Figura 8-17 Triboluminiscencia detectada utilizando el filtro de 470 nm

Los experimentos realizados con los filtros de 410 y 470 no indican una tendencia significativa de aumento o disminución en la intensidad de emisión para las distintas concentraciones de polianilina.

La máxima intensidad en el espectro de triboluminiscencia para el PBMA coincide con el máximo del espectro de su fotoluminiscencia a 340 nm al excitar a 300 nm, lo que nos indica un mismo origen para ambos fenómenos. El aumento en la longitud de onda de 380 nm coincide con el máximo de emisión para el espectro de fotoluminiscencia de polianilina excitando a 332 nm.

Este comportamiento se atribuye a una transferencia de energía entre el PBMA y PANI:ADBS. La emisión de TBL del PBMA concuerda con su espectro de fluorescencia con un máximo de emisión a 340 nm. La presencia de PANI:ADBS disminuye la intensidad a 340 nm y provoca un ligero aumento a 380 nm, lo que se puede explicar por una transferencia de energía desde el PBMA hacia la polianilina. La emisión del PBMA a 340 nm se propone que puede ser activada por el mecanismo de descarga de gases que se ha reportado para algunos materiales<sup>17, 24</sup> y tiene emisiones principalmente en el intervalo ultravioleta.

La transferencia de energía se ha estudiado en complejos con lantánidos, en los cuales se da una transferencia desde el ligando al ión metálico<sup>85</sup>. Sus propiedades se han incluido en materiales híbridos incorporándolos en PMMA y PEMA y en sílica gel microporosa.

La técnica de transferencia de energía no radiativa se ha utilizado ampliamente para el estudio de la miscibilidad en mezclas de polisilanos<sup>86</sup> y mezclas de polímeros disolviendo cromóforos como el antraceno o fluoresceína en muestras de polímeros como el PVA o PVAc<sup>87</sup>.

Algunos cromóforos se han logrado enlazar químicamente a polímeros como el PMMA y se han utilizado como etiquetas indicadoras en el estudio de la miscibilidad de mezclas de polímeros utilizando la técnica de transferencia de energía no radiativa tipo Förster<sup>88</sup>. Para un sistema con donadores y aceptores en tres dimensiones, el decaimiento de la intensidad de fluorescencia del donador  $I_d(t)$  debe de seguir la ecuación de Förster:

$$I(t) = A \exp \left[ -\frac{t}{\tau_0} P \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{0.5} \right]$$

Donde  $\tau_0$  es el tiempo de vida de la fluorescencia del donador en la ausencia de un aceptor y el factor P es proporcional a la concentración del aceptor:

$$P = \gamma \frac{4\pi^{3/2}}{3000} NR_0[Q]$$

$\gamma$  es un factor de orientación, N es el número de Avogadro y  $R_0$  es el radio crítico de Förster para la transferencia de energía, al cual la transferencia de energía compite igualmente con todas las otras rutas de decaimiento y es proporcional al traslape espectral de la emisión y absorción.

Las aplicaciones de los polifluorenos como diodos emisores de luz orgánicos<sup>89</sup> pueden optimizarse reduciendo pérdidas ópticas por autoabsorción, utilizando mezclas de polímeros que ocasionan un corrimiento de la emisión fluorescente lejos de la banda de absorción del polímero dominante<sup>90</sup>. Los requerimientos fundamentales para la transferencia de energía en mezclas de polímeros son: un buen traslape de espectros entre la emisión de el polímero donador y el espectro de absorción del polímero aceptor y un mezclado uniforme de las dos especies<sup>91</sup>.

El estudio de miscibilidad entre el PBMA y PANI:ADBS no puede realizarse directamente por fluorescencia utilizando la técnica de transferencia de energía debido a la alta autoabsorción de la polianilina. En los espectros de fluorescencia de las mezclas de PBMA -PANI:ADBS no es posible observar emisiones en la longitud de onda de 380 nm donde emite la polianilina. Sin embargo utilizando la técnica de TBL es posible detectar las emisiones de polianilina y adecuando la metodología podría desarrollarse para las aplicaciones del estudio de miscibilidad en mezclas que presentan autoabsorción e impiden su estudio por fluorescencia.

## Capítulo 9

### Conclusiones

La PANI:ADBS mostró propiedades fluorescentes emitiendo a 380 nm al excitar a 332 nm. Las mezclas de PBMA – PANI:ADBS emiten a 340 nm al excitar a 300 nm.

La polianilina dopada con ADBS posee sitios que pueden funcionar como trampas de electrones durante el proceso de relajación, como se observó en los experimentos de termoluminiscencia. Los electrones atrapados pueden ser liberados utilizando energías bajas de excitación (temperaturas de 80 °C y 120 °C).

Las propiedades de termoluminiscencia en PANI:ADBS sugieren que es un material con propiedades para presentar el fenómeno de triboluminiscencia, a través de la liberación de electrones atrapados utilizando energía mecánica, con emisión de radiación electromagnética en el intervalo de la luz visible.

El dispositivo construido para la activación y detección de TBL permite la detección de bajos niveles de intensidad y con poco daño al material estudiado.

Las muestras ensayadas en el aparato de triboluminiscencia de PBMA con PANI:ADBS presentan el fenómeno de triboluminiscencia y la intensidad de emisión puede ser regulada cambiando la concentración de polianilina.

Un posible origen para las emisiones se atribuye a la descarga de gases generada al formarse superficies nuevas cuando se raya el materia, la descarga de gases se ha reportado que tiene emisiones principalmente en el ultravioleta. Las emisiones en ultravioleta excitan al PBMA provocando la emisión a 340.

La disminución de intensidad de TBL al inicio del umbral de percolación en las mezclas de PBMA – PANI:ADBS apoya el mecanismo de descarga de gases; el aumento en conductividad eléctrica disminuye la carga en las superficies de reciente creación disminuyendo la TBL.

La emisión a 340 del PBMA también contribuye a la excitación de la polianilina que se excita alrededor de 332 nm y emite a 380 nm dando lugar a una transferencia de energía entre el PBMA y PANI:ADBS. Para lograr que la transferencia de energía sea efectiva las moléculas de ambos compuestos deben de estar muy próximas. El mezclado de los elementos constituyentes es un factor importante para lograr la transferencia de energía.

La triboluminiscencia al ser un fenómeno superficial no tiene la desventaja de auto absorción que afecta a la fotoluminiscencia y por lo tanto se continúa observando a altas concentraciones del material absorbente.

Con estas nuevas observaciones de TBL se sugieren aplicaciones para determinar el umbral de percolación en mezclas de polímeros conductores y determinar la transferencia de energía en materiales que presenten autoabsorción en fluorescencia.

## Bibliografía

- 
- <sup>1</sup> B.P. Chandra, *Luminescence of solids*, Ed. D.R. Vij.(1998) Cap. 10, pp. 361.
- <sup>2</sup> A.J. Walton, *Adv. Phys.* 26 (1977) 887.
- <sup>3</sup> D. Gernez, *Annales de Chimie et de Physique*, 15 (1908) 516
- <sup>4</sup> G. Wolff, G. Gross, and I.N. Stranski, *Z. Electrochem.* 56 (1952) 420
- <sup>5</sup> G. Gross, I.N. Stranski, and G. Wolff, *Z. Electrochem.* 59 (1955) 346
- <sup>6</sup> J.I. Zink, G.E. Hardy, J.E. Sutton, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 248
- <sup>7</sup> B.P. Chandra and J.I. Zink, *Physical Review B* 21 (1980) 816
- <sup>8</sup> A. T. Tokhmetov and V.I. Vettegren, *Sov. Phys. Solid State* 32 (1990) 17
- <sup>9</sup> G.T. Reynolds, *Journal of Luminescence* 75 (1997) 295
- <sup>10</sup> K. Nakayama, N. Suzuki and Hashimoto, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 25 (1992) 303
- <sup>11</sup> H. B. Weiser, *J.Phys.Chem.* 22 (1918) 576
- <sup>12</sup> B.P. Chandra, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 10 (1977) 1531
- <sup>13</sup> J.S. Kim, Y.N. Kwon, K.S. Sohn, *Acta Materialia* 51 (2003) 6437
- <sup>14</sup> C.N. Xu, X.G. Zheng, M. Akiyama, K. Nonaka and T. Watanabe, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 179
- <sup>15</sup> D. Haneman and N. McAlpine, *Phys. Rev. Lett.* 66 (1991) 758
- <sup>16</sup> S. Aman and J. Tomas, *Powder Technology* 146 (2004) 147
- <sup>17</sup> W. Li and D. Haneman, *J. Chem. Phys.* 111 (1999) 10314
- <sup>18</sup> D.A. Jenny, *J. Appl. Phys.* 28 (1957) 1515
- <sup>19</sup> Y.H. Lin, Z. Dang, Y. Deng, C.W. Nan, *Mater. Chem. Phys.* 80 (2003) 20
- <sup>20</sup> C.T. Butler, *Phys. Rev.* 141 (1966) 750
- <sup>21</sup> N. Kitamura, O. Saravari, H. Kim and S. Tazuke, *Chem. Phys. Lett.* 125 (1986) 360

- 
- <sup>22</sup> N. Takada, J. Sugiyama, R. Katoh, N. Minami, S. Hieda, *Synth. Met.* 91 (1997) 351
- <sup>23</sup> C.N. Xu, T. Watanabe, M. Akiyama and X.G. Zheng, *Procc. Of the first China Int. Conference on High-performance Ceramics* (October, 1998, Beijing).
- <sup>24</sup> B.P. Chandra, *Nucl. Tracks* 10 (1985) 225
- <sup>25</sup> H.B. Weiser, *J. Phys. Chem.* 22 (1918) 480
- <sup>26</sup> G. E. Hardy, J.C. Baldwin, J.I. Zink, W.C. Kaska, P.H. Liu, L. Dubois, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 3552
- <sup>27</sup> G.E. Hardy, W.C. Kaska, B.P. Chandra, J.I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1074
- <sup>28</sup> R. Nowak, A. Krajewska, M. Samoc, *Chem. Phys. Letters* 94 (1983) 270
- <sup>29</sup> E. Hong, H. Jang, Y. Kim, S.C. Jeoung, Y. Do, *Advanced Materials*, 13 (2001) 1094
- <sup>30</sup> G.N. Chapman, A.J. Walton, *J. Appl. Phys.* 54 (1983) 5961
- <sup>31</sup> L. Sweeting, *Journal of Luminescence* 97 (2002) 115.
- <sup>32</sup> N. Takada, S. Hieda, J. Sugiyama, R. Katoh, N. Minami, *Synth. Met.* 111-112 (2000) 587
- <sup>33</sup> *Luminescence of solids*, Edited by D.R. Vij, Plenum Press N.Y. 1998.
- <sup>34</sup> K. Meyer, D. Obrikat, M. Rossberg, *Kristall U. Tech.* 5 (1970) 5
- <sup>35</sup> B. T. Deshmukh, K. K. Batra, S. V. Moharil, *Phys. Rev. B*, 29 (1983) 3652
- <sup>36</sup> B. P. Chandra, M. Elyas, B.P. Majumdar, *Solid State Commun*, 42 (1982) 754
- <sup>37</sup> D. R. Reddy and B.K. Reddy, *Appl. Phys. Lett.*, 81 (2002) 460
- <sup>38</sup> Y. H. Lin, Z. T. Zhang, F. Zhang, et. al., *Mater. Chem. Phys.* 65 (2000) 103.
- <sup>39</sup> B. P. Chandra, R. P. Patel, A. S. Gour, V. K. Chandra, R. K. Gupta, *J. Lumin.* 104 (2003) 35
- <sup>40</sup> F. Cacialli, *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A* 358 (2000) 173
- <sup>41</sup> A.O. Patil, A.J. Heeger and F. Wudl, *Chem. Rev.* 88 (1988) 183
- <sup>42</sup> M.G. Kanatzidis, *Chemical & Engineering News*, 68 (1990) 36

- 
- <sup>43</sup> A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 18 (1987) 285
- <sup>44</sup> B. Wessling, *Synthetic Metals*, 18 (1987) 671
- <sup>45</sup> J.P. Yang, M. Rannou, J. Planès, A. Pron, M. Nechtschein, *Synth. Met.* 93 (1998) 169
- <sup>46</sup> C. Li and Z. Song, *Synth. Met.* 40 (1991) 23
- <sup>47</sup> M. Nakata and H. Kise, *Polymer Journal*, 25 (1993) 91
- <sup>48</sup> V. Mano, M.I. Felisberti, T. Matencio and M.A. De Paoli, *Polymer*, 37 (1996) 5165
- <sup>49</sup> P. Banerjee and B.M. Mandal, *Macromolecules*, 28 (1995) 3940
- <sup>50</sup> M.M. Castillo-Ortega, J.C. Encinas, D.E. Rodríguez, R. Olayo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 81 (2001) 1498
- <sup>51</sup> S.P. Armes and Aldissi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1989) 88
- <sup>52</sup> J. Ding, W.E. Price, S.F. Ralph, G.G. Wallace, *Synth. Met.* 110 (2000) 123
- <sup>53</sup> G.G. Wallace, H. Zhao, C.O. Too and C.J. Small, *Synth. Met.* 84 (1997) 323
- <sup>54</sup> S.M. Yang, W.M. Chen and K.S. You, *Synth. Met.* 84 (1997) 77
- <sup>55</sup> D.E. Tallman, G.G. Wallace, *Synth. Met.* 90 (1997) 13
- <sup>56</sup> H.S. Lee, J. Hong, *Synth. Met.* 113 (2000) 115
- <sup>57</sup> M. Nikpour, H. Chaouk, A. Mau, D.J. Chung and G. Wallace, *Synth. Met.* 99 (1999) 121
- <sup>58</sup> A. Pron, M. Zagorska, Y. Nicolau, F. Genoud and M. Nechtschein, *Synth. Met.* 84 (1997) 89
- <sup>59</sup> J. Niziol, J. Laska, *Synth. Met.* 101 (1999) 720
- <sup>60</sup> C.Y. Yang, Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 53 (1993) 293
- <sup>61</sup> Y. Cao, P. Smith, A.J. Heeger, *Synth. Met.* 48 (1993) 91
- <sup>62</sup> R. Faez, M.A. De Paoli, *Eur. Polym. J.*, 37 (2001) 1139
- <sup>63</sup> J.Y. Shimano, A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* 123 (2001) 251
- <sup>64</sup> S. Neves, M.A. De Paoli, *Synth. Met.*, 96 (1998) 49.

- 
- <sup>65</sup> G. W. Gordon, M. S. Geoffrey, R. T. Peter, *Conductive Electroactive Polymers*. Technomic publishing, USA, 1997
- <sup>66</sup> L.H.C. Mattoso, A.G. MacDiarmid, A.J. Epstein, *Synth. Met.* 68 (1994) 1
- <sup>67</sup> O. Know, L. M. Mc Kee, *J. phys. Chem.*, 104 (2000) 1686
- <sup>68</sup> Y. H. Mu, W. H. Gue, *Macromolecules*, 33 (2000) 6235.
- <sup>69</sup> K. Noriyuki, T. Atsuro, *Polymer*, 38 (1997) 3055.
- <sup>70</sup> S. Mu, J. Kan, *Synth. Met.*, 92 (1998) 149
- <sup>71</sup> K.S. Ho, K.H. Hsieh, S.K. Huang, T.H. Hsieh, *Synth. Met.* 107 (1999) 65
- <sup>72</sup> M.G. Han, S.K. Cho, S.G. Oh, S.S. Im, *Synth. Met.* 126 (2002) 53
- <sup>73</sup> F. Cataldo, P. Maltese, *Eur. Polym. J.*, 38 (2002) 1791
- <sup>74</sup> N. Kuramoto, A. Tomita, *Polymer*, 38 (1997) 3055
- <sup>75</sup> S. Palaniappan, B.H. Narayana, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 32 (1994) 2431
- <sup>76</sup> N. Gospodinova, P. Mokreva y L. Terlemezyan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1992) 13
- <sup>77</sup> G.E Asturias, A.G. MacDiarmid, R.P. McCall, A.J. Epstein, *Synth. Met.*, 29 (1989) E157
- <sup>78</sup> M. Inoue, R.E. Navarro, M.B. Inoue, *Synth. Met.* 30 (1989) 199
- <sup>79</sup> J. Gong, X.L. Cui, Z.W. Xie, S.G. Wang, L.Y. Qu, *Synth. Met.* 129 (2002) 187
- <sup>80</sup> M.K. Ram, G. Mascetti, S. Paddeu, E. Maccioni, C. Nicolini, *Synth. Met.* 89 (1997) 63
- <sup>81</sup> S. Kapelle, W. Retting, R. Lapouyade, *Chem. Phys. Lett.* 348 (2001) 416
- <sup>82</sup> R.G. Thorne, J.G. Master, S.A. Williams, A.G. MacDiarmid, R.M. Hochstrasser, *Synth. Met.* 49/50 (1992) 159
- <sup>83</sup> A. Mandowski, J. Swiatek, *Synth. Met.*, 109 (2000) 203
- <sup>84</sup> M. M. Castillo-Ortega, T. Del Castillo-Castro, J. C. Encinas, M. Pérez-Tello, M. A. De Paoli, R. Olayo. *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (2003) 179
- <sup>85</sup> B. Yang, *Materials Letters* 57 (2003) 2535

- 
- <sup>86</sup> J. Radhakrishnan, N. Tanigaki, A. Kaito, *Polymer* 40 (1999) 1381
- <sup>87</sup> D. Dibbern-Brunelli, T.D.Z. Atvars, *J. Appl. Polym. Sci.* 55 (1995) 889
- <sup>88</sup> M. Danko, P. Hrdlovič, E. Borsig, *J. Photochemistry and Photobiology A: Chem.* 154 (2003) 279
- <sup>89</sup> A.R. Buckley, M.D. rahn, J. Hill, J. Cabanillas-Gonzalez, A.M. fox, *Chem. Phys. Lett.* 339 (2001) 331
- <sup>90</sup> A. Dogariu, R. Gupta, A.J. Heeger, H. Wang, *Synth. Met.* 100 (1999) 95
- <sup>91</sup> T. Virgili, D.G. Lidzey, D.D.C. Bradley, *Adv. Mat.* 12 (2000) 58