



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
Unidad-Iztapalapa
Departamento de Física
Área de Polímeros

Tesis para Obtener el Grado de Doctor en Ciencias

*Polimerización por Plasma: Tratamiento
Superficial y Simulación del Plasma*

Presenta :

Juan Morales Corona

Asesor :

Dr. Roberto Olayo G.

Febrero del 2001



**INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGACIONES
NUCLEARES**

Gerencia de Materiales

Departamento de Síntesis y Caracterización

Asesor en el ININ, para la Caracterización de los Materiales Poliméricos.

Dr. Guillermo J. Cruz Cruz

Febrero del 2001

Con cariño dedicado a mi madre,

Francisca Corona Najera

A mis hermanos:

María Elena

José Alfredo

José Luis y

Elvira

A:

Axayacatl

y

Tonatiuh

Agradecimientos

Al Dr. Roberto Olayo por la asesoría y el tiempo dedicado a la realización de este trabajo.

Al Dr. Guillermo Cruz y a la M.C. Guadalupe Olayo por las horas de discusión dedicadas al presente trabajo.

A los I.Q. Miguelina Vásquez Ortega, Margarita Limón y Gabriel Trejo por su amistad y compañerismo que me brindaron durante mi estancia en la UAM-Iztapalapa.

A todos los miembros del Área de Polímeros de la UAM-Iztapalapa.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ), a Dynasol Elastómeros S. A. de C. V. y a FUNDACIÓN TELMEX, PROGRAMA EDUCATIVO por el apoyo parcial que me brindaron durante la realización de este trabajo.

Resumen

Uno de los objetivos generales que se desarrollan por el grupo de polímeros semiconductores en el laboratorio de polímeros de la UAM-Iztapalapa es estudiar el tratamiento superficial por plasma de diferentes materiales. Enmarcado en este objetivo general, en este trabajo se han desarrollado tres líneas de investigación, independientes una de otra, que concurren en el objetivo general. La primera trata acerca del modelado y evaluación de los parámetros microscópicos de operación del reactor de polimerización. La segunda es continuación del estudio de polímeros conductores sintetizados por plasma y la tercera es una aplicación del tratamiento por plasma sobre fibras naturales.

En la primera línea se lleva a cabo la caracterización y simulación de los parámetros de operación del reactor de polimerización por plasma. Se determinan experimentalmente los parámetros microscópicos de operación del reactor como son la temperatura electrónica, el potencial del plasma y la densidad promedio de electrones utilizando para ello una sonda electrostática de Langmuir. En la simulación, a partir de la ecuación de transporte de Boltzmann se plantea el modelo fluido y se obtiene la temperatura electrónica, la densidad de iones y de electrones. Se comparan los datos obtenidos experimentalmente con los resultados de la simulación.

En la segunda se presenta un estudio acerca de la influencia de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de películas delgadas dopadas con yodo, de polianilina (PAn/I) y polipirrol (PPy/I). Las películas se sometieron a ciclos de calentamiento-enfriamiento. La conductividad de PAn/I y PPy/I en función de la temperatura se discute en base al modelo de Arrhenius, mostrando que domina el modelo de conductividad homogénea. También se sintetizó un polímero bi-capa de estos dos elementos y un copolímero aleatorio polianilina-polipirrol, del primero se discute el comportamiento de su conductividad con la temperatura y del segundo, la conductividad se discute en función de la humedad relativa. Se muestra que en ambos casos la conductividad es superior a las de los polímeros originales.

En la tercera línea de investigación, se realiza la síntesis por plasma de poliestireno. Se aplica esta técnica al recubrimiento superficial de fibras de celulosa para formar un material compuesto matriz polimérica-refuerzo fibroso, que tenga mejores propiedades mecánicas que los materiales individuales. El recubrimiento de la fibra se llevó a cabo de manera pulsada y continúa obteniéndose mejores resultados en la primera.

Capítulo III

Dependencia de la Conductividad Eléctrica en Función de la Temperatura de los Polímeros PAn/I y PPy/I

3.1 Introducción	41
3.2 Experimental	42
3.3 Resultados	43
3.3.1 Conductividad Eléctrica de PPy/I	45
3.3.2 Conductividad Eléctrica de PAn/I	47

Capítulo IV

Síntesis y Caracterización del Polímero Bi-capa y del Copolímero Aleatorio formados por: Polianilina-Polipirrol-Yodo

4.1 Polímero bi-capa polianilina-polipirrol-yodo

4.1.1 Introducción	50
4.1.2 Experimental	50
4.1.3 Resultados y discusiones	51
4.1.3.1. Espectroscopia FT-IR	51
4.1.3.2 Análisis Termogravimétrico	53
4.1.3.3 Análisis Elemental	54
4.1.3.4 Análisis Morfológico	55
4.1.3.5 Conductividad Eléctrica de I's-PAY/I	57

4.2 Copolímero aleatorio polianilina-polipirrol yodo

4.2.1 Introducción	60
4.2.2 Experimental	60
4.2.3 Resultados y Discusiones	62
4.2.3.1. Crecimiento de Película	62
4.2.3.2 Espectroscopia FT-IR	64
4.2.3.3 Análisis Termogravimétrico	66
4.2.3.4 Propiedades Eléctricas	68
4.2.3.5 Análisis Morfológico	70
4.2.3.6 Análisis Elemental	72

Capítulo V

Modificación de las propiedades Superficiales de Fibras de Celulosa por medio de Poliestireno

5.1 Introducción	75
5.2 Experimental	75
5.3 Caracterización	76

Contenido

Resumen

Capítulo I

Introducción.....	1
-------------------	---

Capítulo II

Simulación y *Caracterización* de los Parámetros de Operación del Reactor

2.1 Simulación de los Parámetros de Operación del Reactor

2.1.1 Introducción.....	8
2.1.2 Modelos en la Simulación del Plasma.....	9
2.1.2.1 Modelo Fluido.....	10
2.1.2.2 Modelo Cinético.....	11
2.1.2.3 Modelo Híbrido.....	12
2.1.3 Ecuación de Transporte de Boltzmann.....	13
2.1.4 Momentos de la Ecuación de Boltzmann (Derivación de la Ecuación Fluido).....	15
2.1.4.1 Conservación de Masa.....	16
2.1.4.2 Conservación de Momento.....	16
2.1.4.3 Conservación de Energía.....	17
2.1.5 Coeficientes de Velocidad Electrón- Impacto y Propiedades de Transporte.....	19
2.1.6 Formulación del Modelo Fluido.....	21
2.1.7 Programa de Simulación.....	21
2.1.8 Resultados.....	24

2.2 Caracterización de los Parámetros de Operación del Reactor

2.2.1 Introducción.....	30
2.2.2 Sonda Electrostática.....	30
2.2.3 Teoría de la Sonda de Langmuir.....	32
2.2.4 Resultados.....	35
2.2.4.1 Curvas Características.....	35
2.2.4.2 Potencial de plasma, densidad de electrones y Temperatura Electrónica.....	38

5.3.1 Rayos-X	76
5.3.2 Espectro FT-IR	76
5.3.3 Análisis Termogravimétrico	78
5.3.4 Morfología	79
5.3.5 Pruebas de Micro-mecánica	80

Capítulo VIII

Conclusiones y Perspectivas	82
-----------------------------	----

Bibliografía	87
--------------	----

Lista de Figuras

Figura 2.1 - Distribución de la densidad de electrones para una separación de electrodos de 9 cm.	26
Figura 2.2 - Densidad de iones positivos para una separación entre electrodos de 9 cm.	26
Figura 2.3 - Energía electrónica media para una separación entre electrodos de 9 cm.	27
Figura 2.4 - Distribución de Potencial para una separación de electrodos de 9 cm.	27
Figura 2.5 - Distribución de la densidad de electrones para una separación de electrodos de 6 cm.	28
Figura 2.6 - Densidad de iones positivos para una separación entre electrodos de 6 cm.	28
Figura 2.7 - Energía electrónica media para una separación entre electrodos de 6 cm.	29
Figura 2.8 - Distribución de Potencial para una separación de electrodos de 6 cm.	29
Figura 2.9 - Esquema de la sonda eléctrica.	31
Figura 2.10 - Circuito eléctrico y posiciones para medir la curva característica de la sonda.	31
Figura 2.11 - Forma general de la característica de una sonda eléctrica.	33
Figura 2.12 - Rama electrónica de la curva característica de la sonda.	34
Figura 2.13 - Curva característica de la sonda sin descarga en el reactor.	35
Figura 2.14 - Rama electrónica de la curva característica de la sonda en la posición 6.	36
Figura 2.15 - Curva característica de la sonda en la posición 7	37
Figura 2.16 - Curva característica de la sonda en la posición 8	37
Figura 2.17 - Curva característica de la sonda en la posición 9	37
Figura 2.18 - Potencial del plasma en función de la posición de la sonda.	38
Figura 2.19 - Temperatura electrónica en función de la posición de la sonda.	39
Figura 2.20 - Densidad electrónica en función de la potencia aplicada.	40
Figura 3.1 - Dispositivo experimental para las medidas de conductividad	43
Figura 3.2 - Resistividad de los polímeros con la HR	44
Figura 3.3 - Curvas características V-I para PPy/I	44
Figura 3.4 - Conductividad Eléctrica en función del inverso de la temperatura de las películas de PPy/I durante el ciclo de calentamiento(H)-enfriamiento(C)	46
Figura 3.5 - Termograma durante los primeros 120 C de las películas de PPy/I	47
Figura 3.6 - Conductividad eléctrica durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento de las películas de PAn/I	49

Figura 3.7 - Difractograma de rayos X para PAn, PAn/I, PPy y PPy/I	49
Figura 4.1 - Espectro FT-IR del polímero <i>l's-PAY/I</i>	52
Figura 4.2 - Descomposición térmica del polímero <i>l's-PAY/I</i>	52
Figura 4.3 - Relaciones atómicas promedio C/N, C/O y C/I de <i>l's-PAY/I</i> en función de la composición de PAn	54
Figura 4.4 - Capas del polímero <i>l's-PAY</i> sin dopar	56
Figura 4.5 - Formación de gránulos sobre la superficie de <i>l's-PAY/I</i> con una composición de 25%PAn-75%PPy	57
Figura 4.6 - Distribución uniforme de pequeños aglomerados sobre los gránulos de 25%PAn-75%PPy.	57
Figura 4.7 - Conductividad eléctrica de las películas de <i>l's-PAY/I</i> durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento	58
Figura 4.8 - Espectro de difracción de rayos-X del polímero <i>l's-PAY/I</i>	59
Figura 4.9 - Dispositivo experimental, (a) copolímero PAY, (b) copolímero PAY/I	61
Figura 4.10 - Crecimiento de Película de PAY y PAY/I. Los números en la gráfica indican la razón de masa en el reactor $m_{\text{Pirrol}} / m_{\text{Anilina}}$.	63
Figura 4.11 - Espectro IR de PAY a diferentes razones de masa.	64
Figura 4.12 - Espectro FT-IR de PAY/I a diferentes razones de masa.	65
Figura 4.13. - Descomposición térmica de PAY.	66
Figura 4.14 - Descomposición térmica de PAY/I en atmósfera de nitrógeno.	67
Figura 4.15 - Descomposición térmica de PAY/I en atmósfera de oxígeno	68
Figura 4.16 - Evolución de la conductividad eléctrica de PAY con HR.	68
Figura 4.17 - Evolución de la conductividad eléctrica de PAY/I como función de HR	69
Figura 4.18 - Conductividad Eléctrica de PPy/I, PAn/I y PAY/I	70
Figura 4.19 - Aspecto macroscópico de PAY/I.	71
Figura 4.20 - Microfotografía de PAY/I a $r = 1.2$ y una amplificación de 10000X	71
Figura 4.21 - Microfotografía de PAY/I a $r = 0.5$ y una amplificación de 10000X	72
Figura 4.22 - Microfotografía de PAY/I a $r = 1.1$ y una amplificación de 10000X	72
Figura 4.23 - Relaciones atómicas C/N y C/O de las películas de PAY.	73
Figura 4.24 - Relaciones atómicas C/N, C/I y C/O de PAY/I	74
Figura 5.1- Espectro de rayos X de una película de poliestireno.	77
Figura 5.2 - Espectro característico IR del poliestireno sintetizado por plasma.	77
Figura 5.3 - Análisis térmico de las muestras de poliestireno	78
Figura 5.4 - Microfotografía de poliestireno a una amplificación de 500X	79
Figura 5.5 - Microfotografía de poliestireno a un amplificación de 10000X	79

5.6 - Resistencia interfacial entre la fibra de celulosa y una matriz de poliestireno.80
--	---------

Lista de Tablas

Tabla 4.1 - Composición en Peso del polímero55
Tabla 4.2 - Energía de activación y conductividad hipotética máxima de <i>l's-PAYI</i>58
Tabla 4.3 - Razón de crecimiento de diferentes polímeros sintetizados por plasma64
Tabla 5.1 - Resistencia cortante interfacial81

Capítulo I

Introducción



1.1 Introducción

La polimerización por plasma es la formación de materiales poliméricos bajo la influencia de un gas parcialmente ionizado (plasma), este proceso ha llamado la atención de científicos e ingenieros por ser un método poco convencional de polimerización. Por medio de esta técnica se puede sintetizar un polímero, el cual se deposita sobre todas las superficies que están expuestas al plasma. La polimerización por plasma, más que un proceso de polimerización, es una forma alternativa para la preparación de materiales. Los materiales producto de este tipo de polimerización son diferentes de los polímeros convencionales y constituyen una nueva especie de material.

En la actualidad, el concepto de polimerización se basa en los procesos moleculares por lo cual el tamaño de las moléculas es importante, el acomodo de los átomos que constituyen las moléculas de un monómero es realizado durante la síntesis del monómero orgánico. En contraste al proceso molecular, la formación de polímeros en plasma se ha reconocido como un proceso atómico, en el cual aparecen nuevos enlaces entre los átomos, los cuales juegan un papel predominante, entonces se pueden encontrar nuevos procesos y materiales resultantes con características diferentes a las de los polímeros convencionales ya que la formación del polímero se ve afectada desde el nivel atómico, estos nuevos materiales tienen un papel importante en la tecnología moderna.

La polimerización por plasma, a partir de un compuesto orgánico, es un método efectivo para la preparación de películas delgadas con estructura densa y entrecruzada que se puede usar como capa aislante, como recubrimiento protectorio, como membrana permeable, etc.

A continuación se presenta una revisión bibliografía de las líneas de investigación que se abordaran durante el desarrollo del trabajo.

En el depósito por plasma de películas delgadas, la constante lluvia de electrones energéticos, radicales y iones influyen sobre la microestructura y propiedades (densidad, resistencia, etc) de la película depositada. También, la química de la superficie se ve afectada por esta lluvia de partículas. Para poder crecer una película con propiedades uniformes se debe controlar el flujo, la distribución de energía y distribución angular de las especies cargadas. Por ello es importante realizar la caracterización de los parámetros de operación el reactor de polimerización. [1] Para la caracterización de estos parámetros tales

como la temperatura electrónica, la densidad de portadores de carga y el potencial del plasma, entre otros métodos de diagnóstico, se han usado sondas electrostáticas de Langmuir. En un plasma de gas reactivo, las curvas características corriente-voltaje de la sonda son influenciadas por los diferentes procesos físicos que ocurren sobre la superficie de la sonda, esto quiere decir que su análisis es difícil, ya que la sonda se recubre con el polímero y entonces la sonda sufre atenuación de su señal. [2] La discusión de los parámetros de operación del reactor en un plasma químicamente activo se puede simplificar con el auxilio de experimentos de computadora. Por lo tanto la simulación del plasma surge como una herramienta para aumentar nuestra intuición acerca de los procesos fisico-químicos que ocurren en el plasma.

En años recientes, la técnica de polimerización por plasma se ha usado para preparar películas delgadas semiconductoras con un gran potencial de aplicaciones. Los polímeros semiconductores son materiales que ofrecen múltiples ventajas debido a la variedad de formas en las cuales pueden ser sintetizados y a las formas en las cuales las cargas eléctricas se pueden mover a través de la estructura del material de una forma global o local. [3,4] Por estas razones, los polímeros semiconductores han reemplazado a una gran cantidad de materiales en un sinnúmero de aplicaciones tecnológicas que involucran el transporte de cargas eléctricas. [5-9] Los principales polímeros semiconductores que se han preparado por la técnica de polimerización por plasma son polianilina, polipirrol, politiofeno y sus derivados.

La polianilina ha despertado el interés de muchos investigadores debido a sus propiedades eléctricas y a sus posibilidades de uso en una amplia variedad de aplicaciones como en el blindaje de radiación electromagnética, almacenamiento de información óptica y protección antioxidante de metales. Una forma común de preparar películas de polianilina es la polimerización electroquímica sobre electrodos metálicos. Por otra parte, la polimerización por plasma de radio frecuencia ha mostrado ser un método alternativo ampliamente usado para la preparación de películas delgadas del polímero. Aunque la técnica de polimerización por plasma a sido usada para fabricar películas delgadas de polianilina, solamente hay reportados pocos estudios sobre este tipo de polimerización. Por ejemplo, Hernández et al [10], mostraron que las películas de polianilina formadas por plasma a potencia de 10-15 W a 13.56 MHz tienen una alta razón C/N, a través de la combinación de

unidades aromáticas sin fragmentar. La razón C/N indica el número de átomos de carbono contra los átomos de nitrógeno presentes, si la polimerización de la polianilina fuera perfecta la razón C/N sería igual a 6, es decir seis átomos de carbono por cada átomo de nitrógeno. Estas películas tienen características superficiales similares a las películas de polianilina preparadas por métodos electroquímicos. Fally et al [11] hicieron polimerización por plasma de películas delgadas de polianilina a potencias de 5 y 20 W a 13.56 MHz. A diferencia de Hernández, encontraron un alto contenido de nitrógeno en las películas de polianilina (C/N = 4.5-5.0). Por otra parte, Gong et al [12] hicieron su investigación usando frecuencias de excitación de 125 a 325 KHz y potencia de 10 a 50 W. Encontraron relaciones C/N mayores y menores de 6 cambiando las condiciones de la descarga. Esto indica que se pueden preparar polímeros con características diferentes controlando los parámetros de operación del reactor de polimerización. También G. J. Cruz y colaboradores [13], sintetizaron polianilina dopada con yodo a 12 W y 13.56 MHz. Encuentran que las condiciones de la reacción tienen una influencia significativa sobre la estructura de la película. También mostraron que la conductividad eléctrica de la polianilina tiene una fuerte dependencia de la humedad a la que esta expuesta. La conductividad decrece de 10^{-4} a 90% de humedad relativa a valores de 10^{-9} para 40% de humedad relativa.

Por otra parte, J. Zhang et al [14] reportaron la polimerización por plasma de películas delgadas de polipirrol con conductividad eléctrica de $2.5 \times 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$. Después de implantar con iones de yodo de 20 keV, la conductividad eléctrica cerca de la capa superficial fue de $1.7 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$. Obviamente, el efecto del dopante sobre la conductividad eléctrica de la película depende de la estructura de la película. G. J. Cruz et al [15] también sintetizaron por plasma y caracterizaron películas delgadas de polipirrol dopadas con yodo a diferentes tiempos de reacción. La conductividad eléctrica que obtuvieron fue entre 10^{-9} a 10^{-3} Scm^{-1} dependiendo de la humedad del ambiente. Observaron dos regiones de conductividad que dependen de la humedad relativa. La primera región domina hasta un 72% de humedad relativa, en esta región la humedad tiene poca influencia sobre la conductividad electrónica. En la segunda región, a humedad relativa mayor del 72%, la humedad incrementa la conductividad hasta en seis ordenes de magnitud. Proponen que a alto contenido de humedad, entra en acción otro tipo de mecanismo de conducción que no

se manifiesta a baja humedad relativa. No descartan que la conducción se lleve a cabo por medio de iones que pueden interactuar entre la matriz polimérica y las moléculas de agua.

En la actualidad, las líneas de investigación en películas delgadas de polímeros semiconductores están encaminadas hacia los materiales compuestos como las mezclas y los copolímeros, con el propósito de incrementar la conductividad eléctrica y al mismo tiempo aprovechar las propiedades mecánicas y de moldeo de los materiales poliméricos. Económicamente es más barato mezclar dos o más polímeros existentes que diseñar uno para cada nueva aplicación. Los materiales compuestos ofrecen múltiples alternativas de aplicación. Se utilizan en la modificación de propiedades superficiales, la adhesión, conductividad eléctrica, el mojado y la biocompatibilidad. Tienen aplicaciones en micro electrónica y en el recubrimiento protectorio de metales. [16,17] La síntesis de este tipo de películas delgadas de materiales compuestos se puede realizar por medio de ablación láser, síntesis química, polimerización por plasma, etc. [18-22]

La generación de materiales multicapas tiene una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo en la modificación de superficies, en los materiales biocompatibles, en el recubrimiento protectorio de metales y en general en el diseño de materiales complejos. Las técnicas de Langmuir-Blodgett y de monocapas auto-ensambladas se usan para preparar superficies modificadas, sin embargo tienen sus limitaciones, entre las que se incluyen las especies químicas que pueden ser usadas como componentes de la técnica de auto-ensamble [23,24]. Una alternativa para preparar películas delgadas multicapas es la polimerización por plasma [25-29]. Esta técnica ha mostrado ser muy versátil, en la que es posible formar películas delgadas de monómeros orgánicos. El papel del plasma es proporcionar moléculas activas que reaccionan mutuamente formando películas delgadas que crecen sobre la superficie expuesta al plasma. [12,14] El espesor de cada capa puede ser fácilmente controlado, con la posibilidad de formar capas micrométricas de diferentes polímeros.

Con el fin de reducir costos en la síntesis y al mismo tiempo aumentar las propiedades físicas y químicas de los materiales se ha hecho la copolimerización de dos diferentes polímeros. Por ejemplo, para incrementar las propiedades eléctricas PAN y PPy se han copolimerizado con otros polímeros. PAN se ha copolimerizado con poliéster que reduce su conductividad, con polimetilmetacrilato y PVC los cuales incrementan su conductividad

especialmente a baja temperatura. [30] PPy se ha copolimerizado con poliamida incrementando su conductividad. [31] PAn y PPy también han sido dopados con diferentes aniones y metales, como el yodo, con el único propósito de incrementar su conductividad eléctrica.

Dentro del plasma es posible formar películas delgadas libres de agentes externos a la reacción de polimerización. En condiciones de plasma dos o más monómeros se pueden mezclar para formar iones y radicales para formar moléculas complejas. Estas moléculas pueden reaccionar entre sí para producir productos más complejos produciendo un nuevo copolímero aleatorio. Otros componentes se pueden adicionar a esta mezcla, como el yodo, el cual se incorpora a la estructura del copolímero con el propósito de incrementar la conductividad eléctrica u otras propiedades del material. De esta forma es posible la síntesis de un nuevo copolímero aleatorio por plasma de forma más sencilla que la síntesis tradicional de estos polímeros.

Por su alta resistencia, alto módulo elástico y baja densidad, los materiales compuestos matriz polimérica – refuerzo fibroso han reemplazado a materiales tradicionales en aplicaciones de soporte de carga. Para aumentar las propiedades mecánicas del material compuesto se requiere una buena transferencia de carga entre la matriz polimérica y la fibra, y depende de una adecuada adhesión entre las dos. La adhesión entre fibras orgánicas y matrices poliméricas en materiales compuestos generalmente es débil debido a la falta de enlaces químicos o mecánicos. El comportamiento mecánico de la fibra (resistencia a la tensión y módulo elástico) depende de qué tan eficiente sea la transferencia de cargas de la matriz a las fibras. [32] El tratamiento por plasma es un buen método para lograr una buena adhesión de la interfase del material compuesto. Este tratamiento puede alterar la química superficial de la fibra y promover la formación de enlaces químicos con la matriz. Puede remover capas débilmente enlazadas de la superficie de la fibra y promover el entrecruzamiento del polímero sobre la fibra lo cual le da al material compuesto una mejor adhesión en la interfase. La importancia de este tratamiento es que modifica las propiedades superficiales de la fibra tales como la energía de la superficie, adhesividad, dureza, compatibilidad, permeabilidad, etc [33,34].

Uno de los objetivos generales propuesto por el grupo de polímeros semiconductores del laboratorio de polímeros de la UAM-Iztapalapa es estudiar el tratamiento superficial de

diferentes materiales por medio de la técnica de polimerización por plasma, para posibles usos como membranas permeables y detectores tanto de humedad como de gases. Para converger hacia este objetivo general, el presente trabajo se subdivide en tres líneas de investigación.

La primera, esta encaminada al mejor conocimiento de nuestro reactor de polimerización. Esta línea de investigación se subdivide en dos direcciones para lograr la caracterización del reactor de polimerización. La primera dirección se encamina a realizar la simulación numérica de los parámetros de operación del reactor. A partir de la ecuación de transporte de Boltzmann se plantea el modelo fluido y se hacen las aproximaciones necesarias para resolver las ecuaciones de transporte en forma unidimensional dando como resultado la simulación numérica de los parámetros de operación del reactor. En la segunda dirección, se aborda el problema de la evaluación experimental de dichos parámetros. La evaluación se realiza por medio de una sonda electrostática de Langmuir inmersa en el plasma.

La segunda línea de investigación es continuación de trabajos anteriores llevados a cabo por el grupo de polímeros semiconductores de la UAM-Iztapalapa. [35] Esta segunda línea de investigación también se divide en dos, una encaminada a la síntesis y la caracterización de un nuevo polímero bi-capa polipirrol-polianilina y de un copolímero anilina-pirrol, ambos semiconductores. De acuerdo a la tendencia global para materiales compuestos, se planteó llevar a cabo la síntesis y caracterización del polímero bi-capa (polianilina-polipirrol-yodo) con unión química en la interfase de las capas. Se busca formar películas delgadas de ambos polímeros con propiedades seleccionadas.

En la otra dirección, se aborda el problema de estudiar los posibles mecanismos de conducción de portadores de carga del polipirrol y la polianilina. También se estudia la influencia de la temperatura sobre las propiedades eléctricas de la polianilina y el polipirrol.

La tercera línea de investigación está encaminada directamente a la aplicación de la técnica de polimerización por plasma sobre el tratamiento superficial de fibras de celulosa. Se describe la síntesis por plasma y caracterización de películas delgadas de poliestireno. Se estudia cómo el tratamiento por plasma modifica la propiedad de adhesión entre la matriz de polímero y el refuerzo fibroso. Se busca aumentar la adhesión en la interfase de una matriz de poliestireno reforzada por fibras de celulosa. Se quiere funcionalizar fibras de

celulosa a través del depósito por plasma de una película muy delgada de poliestireno o con la formación de grupos funcionales sobre la superficie de la fibra, el propósito es lograr que haya una mejor adhesión entre la matriz polimérica y el refuerzo fibroso logrando que aumenten las propiedades mecánicas del material compuesto. Esta tercer línea de investigación se esta llevando a cabo en colaboración con el Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY).

El presente trabajo de tesis se encuentra dividido en seis capítulos, a continuación se da una breve descripción del contenido de cada uno. En el capítulo dos se lleva a cabo la simulación y caracterización experimental de los parámetros microscópicos de operación del reactor de polimerización por plasma. En el primer apartado de este capítulo se plantea la ecuación de transporte Boltzmann y a partir de ella se obtienen los primeros tres momentos de la ecuación de Boltzmann que sirven de base al modelo fluido. Con este modelo se obtiene de forma simulada la temperatura electrónica, la densidad de iones y electrones para una distancia de separación entre electrodos de 9 cm. En el segundo apartado del capítulo se aborda la caracterización experimental de los parámetros de operación del reactor. Se calculan la temperatura electrónica, la densidad de electrones y el potencial del plasma en base a las curvas características V-I obtenidas por medio de una sonda de Langmuir inmersa en el plasma. En el capítulo tres se estudia la conductividad eléctrica de los polímeros PAn/I y PPy/I en función de la temperatura. La conductividad se discute en base a diferentes modelos propuestos para este tipo de polímeros. Se calcula la energía de activación para la conducción electrónica de los polímeros. En la primera parte del capítulo cuatro se estudia la caracterización del polímero *bi-capa* por medio de espectroscopia FT-IR, análisis termogravimétrico, morfología, análisis elemental y la conductividad eléctrica se estudia en base al modelo de Arrhenius. La segunda parte del cuarto capítulo trata acerca del trabajo que se realizó para la síntesis y caracterización del copolímero aleatorio polianilina-pirrol dopado con yodo y sin dopar, PAY y PAY/I, respectivamente. En el capítulo cinco se presenta la caracterización de las películas de poliestireno con las cuales se modificó la propiedad de tensión de fibras de celulosa y los resultados de las pruebas de tensión a las que fueron sometidas las fibras tratadas por plasma. Finalmente, en el capítulo seis se presentan las conclusiones y las perspectivas del trabajo.



Capítulo II

Simulación y Caracterización de los Parámetros de Operación del Reactor



2.1 Simulación de los parámetros de operación del reactor.

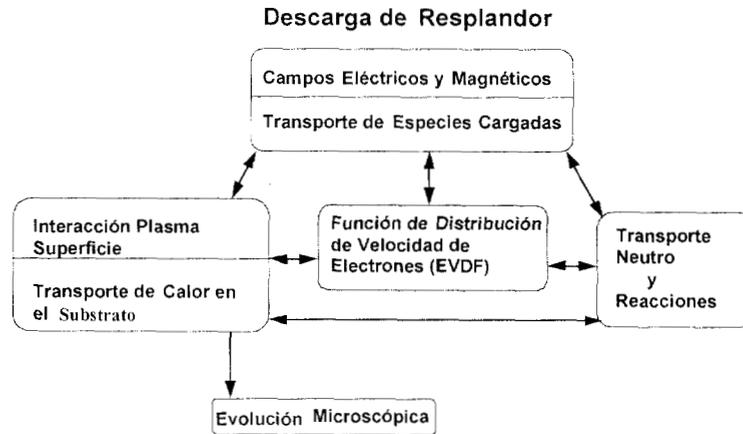
2.1.1 Introducción.

La simulación de la descarga de resplandor consiste en calcular la densidad de electrones, iones negativos, iones positivos, temperatura electrónica y la distribución del potencial como función del espacio-tiempo de la separación entre electrodos para un conjunto de parámetros dados tales como la composición del gas de entrada, velocidad de flujo, presión, voltaje o corriente aplicada a los electrodos. La densidad de electrones y su energía son cruciales para calcular la velocidad de producción de radicales, de iones y su energía. También se pueden obtener cantidades derivadas como la densidad de corriente, la potencia disipada, la velocidad de ionización y excitación, etc. El problema de la simulación requiere el planteamiento y la solución de un conjunto de ecuaciones diferenciales que describan las propiedades de transporte de las especies involucradas en el plasma. Este sistema de ecuaciones se puede resolver recurriendo al método del elemento finito de Galerkin. En este método, las derivadas espaciales se discretizan en elementos pequeños finitos, en donde las variables significativas pueden ser expresadas por ecuaciones lineales o polinomios de grado no muy complejo. Los valores de los nodos que tienen 2 ó más elementos de cada variable dependiente pueden ser funciones desconocidas del tiempo.

Un modelo para el reactor del plasma debe incluir los siguientes fenómenos:

1. La función de distribución de la velocidad de los electrones con los parámetros de operación.
2. La distribución de los campos eléctricos y magnéticos dentro del reactor.
3. El transporte de energía, masa y momento de las especies cargadas y de las especies neutras acopladas con la química del plasma.
4. El transporte de iones y la distribución angular y de energía de los iones que bombardean la superficie.
5. La química superficial ó cualquier reacción de polimerización que pueda ocurrir en la superficie.
6. El transporte de calor en el sustrato

Estos fenómenos están fuertemente ligados entre sí, por lo que un buen modelo de simulación debe tratar de acoplarlos todos. Este complejo problema puede ser fraccionado en pequeñas piezas. Un esquema modular de esto se muestra a continuación. [36,37,38]



La EVDF se encuentra en el centro del esquema, ya que determina las propiedades de transporte y energía de los electrones que dependen del espacio-tiempo, también determina los coeficientes de reacción electrón-partícula para un campo electromagnético dado y el perfil de composición del gas del plasma. El módulo de descarga de resplandor resuelve los perfiles para los campos eléctricos y magnéticos, la densidad y flujo de las especies cargadas y la función de distribución de energía de los iones. El módulo de transporte neutro y reacciones, encuentra el perfil de velocidades de flujo de gas, temperatura del gas y distribución de densidad de los radicales. El módulo de interacción plasma-superficie modela la reacción entre partículas cargadas y neutras con la superficie, incluyendo química de iones y emisión secundaria de electrones. La velocidad de reacción de superficie puede depender de la temperatura del sustrato que, a su vez puede ser función del espacio-tiempo en el sustrato. La distribución angular y de energía resuelve para el flujo de iones y especies neutras sobre el sustrato dictando la evolución temporal y la forma del depósito sobre el sustrato.

2.1.2 Modelos en la Simulación del Plasma

El modelado y la simulación de la descarga de resplandor surgen como herramienta para aumentar nuestra intuición de los procesos físico-químicos que ocurren en el plasma y para

comprender la compleja dinámica espacio-tiempo del plasma y para auxiliar en el diseño de nuevos reactores o para optimizar los existentes.

Existen tres tipos de simulación en plasma: fluido, cinética e híbrida. [39-42] La simulación fluido integra los momentos de la ecuación de Boltzmann, describiendo densidad de especies, momento y conservación de energía. Requiere de algunas suposiciones tocantes a la función de distribución de las especies para llegar a cerrar las ecuaciones. La simulación cinética, tal como Particle-In-Cell con colisiones de Monte Carlo o simulación directa de Monte Carlo, proporciona la función de distribución de las partículas como una salida de la simulación. Algunos autores consideran que es mejor que la simulación fluido en el sentido de que se puede usar a baja presión o para altas situaciones de no equilibrio. La simulación híbrida, es una combinación de los dos tipos de simulación anteriores.

2.1.2.1 Modelo Fluido

El modelo fluido ó continuo de transporte de partículas cargadas y distribución de potencial se a usado en un esfuerzo para comprender la estructura física de la descarga. En este modelo se plantean las ecuaciones de continuidad de masa, momento y de energía para los iones y electrones. Estas ecuaciones de continuidad se acoplan a las ecuaciones de Poisson relacionando los campos de potencial con la densidad de carga. Si un campo magnético esta presente, se deben plantear las ecuaciones de Maxwell para campos electromagnéticos. Las reacciones se limitan a la ionización y excitación. En el caso de descargas electronegativas, la unión y recombinación de ion-ion también se incluyen. Dependiendo de la presión del gas, el modelo continuo puede dar resultados no tan verdaderos, especialmente en la funda del plasma, donde los campos eléctricos cambian rápidamente en espacio y tiempo.

El modelo fluido consiste en un conjunto de ecuaciones diferenciales parciales dependientes del tiempo que son rígidas en espacio y tiempo y para simplificar el problema se hacen algunas suposiciones y aproximaciones. Las suposiciones más comunes que se emplean son: la aproximación espacial unidimensional, el reemplazamiento de las ecuaciones de momento de la partícula por expresiones del flujo total de partículas (aproximación arrastre-difusión), y la omisión de la ecuación de energía (temperatura) del ion. En suma, no se encuentra la función de distribución de energía del electrón, se usan las suposiciones mencionadas para calcular la

densidad de electrones y la distribución de temperatura, el campo del potencial y la densidad de corriente, y la forma de la onda de excitación en una descarga rf.

En la simulación fluida, los momentos de la ecuación de Boltzmann se acoplan a las ecuaciones de Poisson para calcular la densidad, la velocidad de arrastre y energía de las especies cargadas en un campo eléctrico. En la aproximación del primer momento, la ecuación de continuidad para las especies cargadas se resuelve junto con la ecuación de Poisson. La aproximación arrastre-difusión se usa en lugar de la ecuación de momento y la aproximación del campo local se usa en lugar del balance de energía del electrón. En la aproximación del primer momento se supone que el momento del electrón y del ion y la energía se relajan al estado de equilibrio en un tiempo mucho más corto que el período del campo aplicado. En la aproximación del segundo momento, se adiciona una ecuación para la energía del electrón, removiendo la suposición del campo local. En la aproximación del tercer momento, se adiciona la ecuación de balance de momento a las ecuaciones de densidad y continuidad de energía. [40,41]

A pesar de estas simplificaciones, las ecuaciones son difíciles de resolver porque están acopladas en espacio y tiempo. La complejidad numérica limita el intervalo de aplicabilidad del modelo, ya que se requiere de mucho tiempo de cálculo para resolver las ecuaciones, limitando la utilización efectiva del modelo. Estas limitaciones son mayores cuando se adicionan las reacciones químicas teniendo una gran disparidad en la escala temporal.

La ventaja de la simulación fluida es que es computacionalmente eficiente, aunque no calcula de manera autoconsistente la función de distribución de las partículas. La simulación fluida puede calcular las propiedades de transporte del electrón y especialmente los coeficientes de reacción del electrón en campos que varían en espacio-tiempo.

2.1.2.2 Modelo Cinético

Hasta hace unos años, las simulaciones que se aplicaron a plasmas dinámicos se limitaron a una dimensión. La mayoría de estas simulaciones no resuelven el transporte y la reacción de especies neutras. Algunas simulaciones de plasma que resuelven el efecto acoplado de transporte de especies neutras y cargadas han sido reportado en 1-D y 2-D. Se emplea la simulación bidimensional cuando tiene importancia la uniformidad del plasma y la dinámica espacio-tiempo a lo largo de la dirección radial y axial. La mayoría de las simulaciones en 2-D repostadas no

incluyen el transporte de especies neutras ni la química de la reacción, y solamente se han considerado con gases nobles (helio y argón) y no para plasmas reactivos.

El modelo cinético emplea la ecuación de transporte de Boltzmann ó técnicas de Monte Carlo y es capaz de resolver la función de distribución de energía de los electrones (EEDF). La ecuación de Boltzmann se puede resolver directamente, como por ejemplo en el esquema convectivo o en el esquema de movimiento de la partícula en el espacio fase. Métodos de Particle-in-Cell (PIC) acoplados con técnicas de Monte Carlo para las colisiones se usan para resolver la EEDF y la función de distribución de iones. Todas estas simulaciones deben considerar las ecuaciones de Poisson para campos electrostáticos, o las ecuaciones de Maxwell para campos electromagnéticos, para llegar a una descripción consistente de la descarga. La simulación cinética puede resolver las variaciones espacio-tiempo de las funciones de distribución de las partículas, pero tiene la desventaja de un tiempo de cálculo muy grande a presiones altas (alta frecuencia de colisión)

2.1.2.3 Modelo Híbrido

En el modelo híbrido (combinación del modelo fluido con Monte Carlo, MMC) los electrones son divididos en dos grupos, rápidos y lentos. Los electrones rápidos son modelados con simulación de Monte Carlo, mientras que los electrones lentos y los iones se describen con la aproximación fluida. Se inicia con el MMC para inicializar el flujo de electrones rápidos en el cátodo y para la distribución del campo eléctrico en toda la zona de la descarga. Los resultados del MMC son la velocidad de creación de iones y electrones lentos, en función de la distancia del cátodo. Estas velocidades de creación son usadas como entrada en el modelo fluido que proporciona una nueva distribución del campo eléctrico, así que también se calcula el flujo de iones del cátodo con el modelo fluido. El nuevo flujo de electrones rápidos en el cátodo se calcula incorporando el coeficiente de emisión secundaria de electrones, y estos nuevos datos se usan como entrada al MMC, realizando ciclos hasta que se llega a la convergencia deseada.

En el futuro, la combinación del modelo continuo con mecánica de fluidos, química de gases y modelos de química superficial formaran un simulador más completo para comprender este complejo mecanismo de reacción de las descargas de resplandor. Eventualmente modelos de

física de plasmas bidimensionales se combinarán con modelos cinéticos más sofisticados y con códigos de particle-in-a-cell para formar modelo híbridos.

2.1.3 Ecuación de Transporte de Boltzmann

El modelo fluido se a usado para dar una descripción simple del plasma. Esta descripción es cierta para describir la mayoría de los fenómenos observados, pero hay algunos casos para los cuales el tratamiento fluido es inadecuado. Para estos casos es necesario considerar la función de distribución de velocidades de cada especie, este tratamiento es la llamada teoría cinética. [42-45]

Cuando la teoría cinética se aplica a los procesos del plasma, se esta interesado en encontrar la función de distribución de las partículas, no estamos interesados en el movimiento individual de cada partícula en detalle, en vez de eso estamos interesados en la función de distribución $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ definida como:

$$f(\mathbf{r},\mathbf{v},t) \quad d^3r d^3v$$

la cual nos indica el número de partículas que al tiempo t , tienen una posición dentro de un elemento de volumen d^3r centrado en \mathbf{r} y una velocidad contenida en un elemento d^3v centrado en \mathbf{v} del espacio de velocidades. Los elementos de volumen d^3r y d^3v no se deben de tomar literalmente como cantidades matemáticas infinitesimales. Son elementos de volumen tan grandes que contienen un número grande de partículas y a la vez tan pequeños cuando se les compara con dimensiones macroscópicas que son esencialmente puntos.

Para que la definición de $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ sea más precisa, consideremos el espacio seis-dimensiones llamado el espacio fase, expandido por las coordenadas (\mathbf{r},\mathbf{v}) de una partícula. Un punto de este espacio representa el estado de una partícula. En cualquier instante de tiempo, el estado completo del sistema de N partículas esta representado por N puntos en el espacio fase. Sea un elemento de volumen $d^3r d^3v$ construido para cada punto del espacio fase. Si contamos el número de puntos en este elemento de volumen, el resultado es por definición $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)d^3r d^3v$. Si el tamaño de este elemento de volumen es tal que contiene un número grande de puntos, tal como 10^9 , y si la densidad de estos puntos no varía rápidamente de un elemento a la vecindad de otro elemento, entonces $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ se puede considerar como una función continua de sus argumentos. Si se cubre

el espacio fase completamente con elementos de volumen, se puede hacer la siguiente aproximación:

$$\sum f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 r d^3 v \approx \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 r d^3 v$$

donde la suma se extiende sobre todos los centros de los elementos de volumen y la integral se toma en el sentido del cálculo.

En general, el transporte de especies (electrones, iones, neutras) se pueden describir por la ecuación de Boltzmann,

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla_r f + \mathbf{h} \cdot \nabla_u f = \frac{\delta f}{\delta t} \quad (2.1)$$

la cual es una ecuación de continuidad en el espacio fase (\mathbf{r}, \mathbf{v}) donde \mathbf{r} es el vector de localización espacial y \mathbf{v} es vector de velocidad de la especie, la aceleración es $\mathbf{h} = \mathbf{F} / m$, donde \mathbf{F} es la fuerza que actúa sobre la especie y m es su masa. Para una partícula con carga q , $\mathbf{F} = q(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ es la fuerza de Lorentz, \mathbf{E} y \mathbf{B} son los campos eléctrico y magnético respectivamente. La parte derecha de la ecuación (2.1) es la llamada integral de colisión, que cuenta para los efectos de colisión en la función de distribución de velocidades $f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t)$ (VDF).

Habiendo definido la función de distribución, se puede expresar la información de N partículas, en el volumen V a través de la condición de normalización y se define de tal manera que el número de partículas dN con velocidad entre \mathbf{u} y $\mathbf{u} + d\mathbf{u}$ en un volumen $d\mathbf{r}$ del espacio de configuraciones es:

$$dN = f d\mathbf{r} d\mathbf{u} \quad (2.2)$$

Si las partículas están distribuidas uniformemente en el espacio, de tal forma que f es independiente de \mathbf{r} , entonces la densidad en función de la posición se puede obtener como:

$$\int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 v = \frac{N}{V}$$

$$n(\mathbf{r}) \equiv \int f(\mathbf{r}, \mathbf{v}, t) d^3 v \quad (2.3)$$

donde la integral es sobre todo el espacio de velocidades.

La meta de la teoría cinética es encontrar la función de distribución $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ para una forma dada de la interacción molecular. La forma límite de $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ cuando $t \rightarrow \infty$ contiene todas las propiedades de equilibrio del sistema. Entonces también incluye la derivación de la termodinámica del gas diluido.

La parte izquierda de la ecuación (2.1) es una integral que contiene $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ que es una función desconocida. La ecuación (2.1) es muy difícil de resolver porque es una ecuación integro-diferencial en el espacio tridimensional (x, y, z) , tridimensional en el espacio de velocidades (u_x, u_y, u_z) , y tiempo (t) .

El sentido de la ecuación de Boltzmann es claro si se recuerda que $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ es una función que depende de siete variables independientes. La derivada total de $f(\mathbf{r},\mathbf{v},t)$ con respecto del tiempo se puede interpretar como la velocidad de cambio cuando el sistema de referencia se mueve con la partícula. La diferencia con el modelo fluido es que la partícula se mueve en un espacio de seis dimensiones, donde esta derivada es la derivada convectiva en el espacio fase.

En un plasma suficientemente caliente las colisiones pueden ser despreciadas y si la fuerza sobre las partículas es sólo electromagnética, entonces se tiene:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla f + \frac{q}{m} (\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}) \cdot \nabla_v f = 0$$

Esta es la llamada ecuación de Vlasov. Debido a su simplicidad, esta es la ecuación que más se estudia en teoría cinética. Cuando hay colisiones con átomos neutros, el término de colisión en la ecuación de Boltzmann se puede aproximar como:

$$\left(\frac{\delta f}{\delta t} \right)_c = \frac{f_n - f}{\tau}$$

f_n es la función de distribución de los átomos neutros y τ es una constante de colisión. Este es el término de colisión de Krook.

2.1.4 Momentos de la Ecuación de Boltzmann (Derivación de la Ecuación Fluido)

La ecuación del fluido se obtiene de la ecuación de Boltzmann (2.1) multiplicando primero por ϕ , donde ϕ es una constante o una función de la velocidad \mathbf{u} , e integrar sobre el espacio de velocidades obteniendo el “promedio” de ϕ . Las ecuaciones resultantes son llamadas momentos de la ecuación de Boltzmann. La ecuación fluido que se usara contiene a los momentos de la ecuación de Boltzmann.

2.1.4.1 Conservación de Masa

El menor momento se obtiene al integrar la ecuación de Boltzmann con \mathbf{F} como la fuerza de Lorentz. Cuando $\phi=1$, la ecuación de continuidad de densidad de la especie i (donde i pueden ser electrones $i=e$, iones positivos $i=+$, iones negativos $i=-$, o neutros $i=n$) se obtiene como el momento cero.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{v}_i) = \sum_j R_{ij} \quad (2.4)$$

donde n_i y \mathbf{v}_i son la densidad y dirección de la velocidad de la especie i , R_{ij} es la velocidad de producción o pérdida de especie i debido a la reacción volumétrica j .

2.1.4.2 Conservación de Momento

El primer momento es la ecuación de momento que puede ser derivada por usar que $\phi=m\mathbf{u}$,

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_i m_i \mathbf{v}_i) + \nabla \cdot (n_i m_i \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i) = -\nabla P_i + n_i m_i \mathbf{h}_i - n_i m_i \mathbf{v}_i v_{mi} \quad (2.5)$$

donde v_{mi} es la frecuencia de intercambio de momento efectivo de la especie i y P_i es la presión parcial dada por $P_i = n_i k T_i$ donde k es la constante de Boltzmann y T_i es la temperatura de la especie. La ecuación (2.5) supone que el tensor de presiones es isotrópico, lo cual es una buena aproximación en la ausencia de campos magnéticos fuertes. En la ecuación (2.5) los términos representan: aceleración local, aceleración convectiva, movimiento debido a un gradiente de presión, movimiento debido a la presencia de campos e intercambio de momento debido a colisiones con las especies del plasma.

Cuando los términos de la parte izquierda de la ecuación (2.5) son despreciables se obtiene:

$$\mathbf{v}_i = \frac{1}{m_i v_{mi}} \left(q_i \mathbf{E} - \frac{1}{n_i} \nabla (n_i k T_i) \right) \quad (2.6)$$

Si el flujo para cada portador es $\mathbf{J}_i = n_i \mathbf{v}_i$, se puede escribir entonces:

$$\mathbf{J}_i = q_i \mu_i \mathbf{E} - D_i \nabla n_i \quad (2.7)$$

donde μ_i y D_i son la movilidad y difusividad respectivamente. La temperatura de la especie puede salir de la integral si la temperatura es constante. La ecuación (2.7) es conocida como la aproximación arrastre-difusión y se emplea en lugar de la ecuación de momentos (2.5). La aproximación arrastre-difusión se ha cuestionado a baja presión en la funda donde las especies inertes no pueden ser despreciadas. Comparando las ecuaciones (2.6) y (2.7) se obtiene:

$$\mu_i = \frac{q_i}{m_i v_{mi}} \quad (2.8)$$

$$D_i = \frac{k T_i}{m_i v_{mi}} \quad (2.9)$$

De la combinación de las ecuaciones (2.8) y (2.9) resulta la relación de Einstein:

$$\frac{D_i}{\mu_i} = \frac{k T_i}{q_i} \quad (2.10)$$

Aunque los electrones son lo bastante ligeros para responder a la variación del campo eléctrico a 13.56 Mhz, los iones son más masivos y no pueden seguir fielmente el campo. Reconociendo esto Richards introduce una ecuación para un campo *efectivo* al que responden los iones.

$$\frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = v_{mi} (\mathbf{E} - \mathbf{E}_i^{eff}) \quad (2.11)$$

De esta manera, la ecuación arrastre-difusión se puede emplear para electrones e iones. Para el caso de iones el campo eléctrico se reemplaza por un campo eléctrico efectivo. Por supuesto, cuando se usa la ecuación de momento completa, las ecuaciones (2.8) y (2.9) llegan a ser inmatrimoniales.

2.1.4.3 Conservación de Energía

El segundo momento de la ecuación de Boltzmann es la conservación de energía que se puede derivar por usar $\phi = m \mathbf{u} \cdot \mathbf{u} / 2 = \mathfrak{E}$, donde \mathfrak{E} es la energía total (cinética mas térmica). Para la partícula i , $\mathfrak{E}_i = m_i v_i^2 + U_i$, con U_i como la energía térmica

$$\frac{\partial n_i \mathfrak{E}_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{v}_i \mathfrak{E}_i) = -\nabla \cdot P_i \mathbf{v}_i + n_i m_i \mathbf{h}_i \cdot \mathbf{v}_i + \nabla \cdot K_i \nabla T_i - \sum_j \mathbf{R}_{ij} \cdot \mathbf{H}_{ij} \quad (2.12)$$

aquí K_i es la conductividad térmica y \mathbf{H}_{ij} es la pérdida de energía debido a colisiones de tipo j . En orden de izquierda a derecha, los términos en la ecuación (2.12) representan la velocidad de cambio de la energía total, el transporte convectivo de energía, el trabajo hecho por las fuerzas de presión, el intercambio de energía con el campo, el transporte de energía por conducción y la pérdida de energía debido a colisiones.

Una ecuación para la energía térmica U_i para una distribución Maxwelliana $U_i = 3kT_i/2$ se puede obtener realizando el producto punto de \mathbf{v}_i con la ecuación de momento (2.5) y restando la ecuación resultante de la ecuación de energía total (2.10). De cualquier modo, se hace una simplificación frecuentemente en simulación del plasma, $U_i \gg m_i v_i^2/2$ y \mathfrak{E} en la ecuación (2.12) simplemente se reemplaza por U_i . La ecuación resultante se escribe para electrones ($i = e$) como

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{3}{2} n_e k T_e \right) + \nabla \cdot \mathbf{q}_e + e \mathbf{J}_e \cdot \mathbf{E} + 3v_{me} \frac{m_e}{M} n_e k (T_e - T_g) + \sum_j \mathbf{R}_{ej} \cdot \mathbf{H}_{ej} = 0 \quad (2.13)$$

con el flujo de energía total dado por:

$$\mathbf{q}_e = -\mathbf{K}_e \nabla T_e + \frac{5}{2} k T_e \mathbf{J}_e \quad (2.14)$$

La conductividad térmica de un "gas" monoatómico esta dada por:

$$\mathbf{K}_i = \frac{3}{2} k D_i n_i \quad (2.15)$$

En la ecuación (2.13) el término de pérdida de energía del electrón ha sido descompuesto en pérdida de energía debido a colisiones elásticas e inelásticas (los dos últimos términos del lado izquierdo). Algunos autores escriben (2.13) en términos de energía térmica U_i , no hacen la sustitución $U_i = 3kT_i/2$, obtienen una ecuación en término de la energía media de los electrones en lugar de una en término de la temperatura del electrón, los dos formalismos son equivalentes.

Dependiendo de las aproximaciones hechas se obtienen diferentes conjuntos de ecuaciones. La mayoría utiliza la aproximación arrastre-difusión para electrones e iones. Otros autores resuelven las ecuaciones de momento para electrones o para iones (usan arrastre-difusión para otras especies) o para ambos electrones o iones.

Una parte fundamental para la simulación es conocer la función de distribución de los electrones, iones y de las especies neutras; es decir, encontrar una solución a la ecuación de Boltzmann, lo cual requiere un método que realice este trabajo.

2.1.5 Coeficientes de Velocidad Electrón-Impacto y Propiedades de Transporte

La derivación hecha para la ecuación del fluido supone que la función de distribución de velocidad es Maxwelliana (introduciendo una “temperatura” automáticamente se implica una distribución Maxwelliana).

Los coeficientes de velocidad para las reacciones electrón-impacto son necesarios como entrada para las ecuaciones del fluido. Por ejemplo, cuando se aplican a electrones en una descarga de argón, la parte derecha de (2.4) se transforma en,

$$\sum_j R_{ej} = k_j N n_e + k_{si} n_{Ar^*} n_e + k_{mp} n_{Ar^*}^2 \quad (2.16)$$

donde N , n_e y n_{Ar^*} densidad de electrones y especies metaestables de argón en estado base. Los electrones se producen por ionización directa del estado base, por ionización de átomos metaestables (ionización de dos pasos) y por colisión metaestables-metaestables. Los coeficientes de velocidad electrón-impacto se calculan por una expresión de la forma:

$$k_j = \int_0^{\infty} \sigma_j(\varepsilon) u_e(\varepsilon) f(\varepsilon) d\varepsilon \quad (2.17)$$

donde k_j es el coeficiente para el proceso j , σ_j es la correspondiente sección eficaz de colisión, $f(\varepsilon)$ es la función de distribución de energía de los electrones (EEDF) y ε es la energía del electrón, $\varepsilon = m_e u_e^2 / 2$.

La simulación cinética puede calcular la EEDF y (2.17) se puede integrar para calcular los coeficientes de velocidad. En la simulación fluido, los coeficientes de velocidad electrón-impacto se expresan como una función de la energía media del electrón. Se usan dos

aproximaciones: (a) se supone conocida la EEDF, por ejemplo una distribución tipo Maxwell, conociendo la sección eficaz. (2.17) se integra directamente para encontrar k_j como una función de la energía promedio. (b) Se resuelve una ecuación de Boltzmann independiente de las coordenadas (0-D) utilizando diferencias finitas, elemento finito ó Monte Carlo para dar solución a (2.1) y calcular la función de distribución, se expresa el coeficiente de velocidad de reacción electrón-impacto y las propiedades de transporte como una función de E/N . Los resultados se combinan para eliminar E/N y expresar los coeficientes y las propiedades de transporte como una función de la energía media del electrón.

La movilidad de las especies cargadas se supone constante y se pueden expresar como una función de energía promedio del electrón. Finalmente, la difusividad de las especies cargadas se obtienen de la movilidad y la temperatura de la especie utilizando la relación (2.5).

Algunas simulaciones de descarga de resplandor en 1-D y 2-D de dc y rf aplican la llamada aproximación local. En esta aproximación, la energía del electrón es libre. Los coeficientes de velocidad electrón-impacto se expresan en función de E/N , se supone que estas cantidades son puntuales en la descarga y a un tiempo durante el ciclo rf son iguales al valor en dc. Esta aproximación no es buena para el comportamiento local de la EVDF y es mala a baja presión para un haz de electrones (emitidos por el bombardeo ionico de los electrodos) y para describir el transporte electrónico en la funda.

Notese que incluyendo la ecuación (2.13) se permite que electrones no locales sean capturados para que los coeficientes de velocidad sean una función de la energía media del electrón y no de E/N . Es bien conocido que el modelo de fluido predice el pico de energía del electrón en la interfase plasma-funda, mientras que los picos del campo eléctrico están a la derecha de la superficie del electrodo. Comparaciones del modelo fluido con la simulación cinética muestran que el modelo fluido no puede predecir el comportamiento no local de los electrones. Por ejemplo la simulación fluida predice un pico agudo de energía del electrón comparado con la simulación cinética.

En el modelo fluido, la función de distribución de energía de los iones se supone tipo Maxwell con temperatura igual a la temperatura del gas. Cuando se resuelve la ecuación completa de momentos (2.5) para iones, se supone también una distribución tipo Maxwell.

2.1.6 Formulación del Modelo Fluido

Las características fundamentales del modelo fluido son:

- Conjunto de ecuaciones diferenciales parciales dependientes de la posición, la velocidad y el tiempo.
- El transporte de partículas cargadas y la distribución de potencia, se usa para comprender la estructura física de la descarga.
- Se plantean las ecuaciones de continuidad para la densidad de iones y electrones, momento y energía.
- Las ecuaciones de continuidad se acoplan a las ecuaciones de Poisson relacionando los campos de potencial con la densidad de carga.
- Dependiendo de la presión del gas, el modelo continuo puede dar resultados aproximados.

Las aproximaciones más comunes que se emplean en el modelo fluido son:

- La aproximación espacial unidimensional.
- Reemplazar las ecuaciones de momento de la partícula por expresiones del flujo total de partículas (arrastre mas difusión).
- Omisión de la ecuación de energía de los iones (temperatura).

2.1.7 Programa de Simulación

El programa de simulación empleado para los cálculos numéricos siguientes es el programa Siglo-RF de la compañía Kinema Software. [46] Este programa sigue el modelo fluido y toma en cuenta las simplificaciones planteadas durante el desarrollo de la teoría.

Formalmente se pueden plantear las ecuaciones del modelo fluido como ecuaciones de continuidad en el espacio fase. El resultado son tres ecuaciones de momento para los electrones y dos ecuaciones de momento para los iones. La solución simultánea de este conjunto de ecuaciones es complicada así que para resolverlas se debe de tomar en cuenta las aproximaciones

del modelo fluido. Así, en la aproximación unidimensional para los electrones, iones negativos y positivos que dependen del tiempo y de la coordenada x se tienen las siguientes ecuaciones.

Para electrones:

Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = S_e$$

El término fuente S_e es

$$S_e = (v_i - v_a)n_e + v_{\text{detach}}n_n - k_{\text{recomb}(e-i)}n_e n_p$$

La ecuación de momento:

$$\Phi_e = -e\mu_e E n_e - D_e \frac{\partial n_e}{\partial x}$$

Conservación de energía:

$$\frac{\partial (n_e \varepsilon)}{\partial t} + \left(\frac{5}{3} \right) \frac{\partial \Phi_e}{\partial x} = S_e$$

El término fuente es:

$$S_e = -e\Phi_e \cdot E - n_e L(\varepsilon)$$

El coeficiente de difusión del electrón se relaciona con la energía promedio a través de la relación de Einstein

$$\frac{D_e}{\mu_e} = \frac{K_B T_e}{e} = \frac{2}{3} \varepsilon$$

El flujo de energía es:

$$\Phi_e = -n_e \varepsilon \mu_e E - D_e \frac{\partial (n_e \varepsilon)}{\partial x}$$

Para iones positivos

Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n_p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi_p = S_p$$

El término fuente

$$S_p = v_i n_e - k_{recomb(e-i)} n_e n_p - D_p \frac{\partial n_p}{\partial x}$$

Conservación de momento

$$\Phi_p = +e\mu_p E n_p - D_p \frac{\partial n_p}{\partial x}$$

Para iones negativos

Ecuación de continuidad

$$\frac{\partial n_n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \Phi_n = S_n$$

El término fuente

$$S_n = v_a n_e - k_{recomb(e-i)} n_n n_p$$

Conservación de momento

$$\Phi_n = -e\mu_n E n_n - D_n \frac{\partial n_n}{\partial x}$$

Las aproximaciones para este modelo son:

1. La descarga de establece entre dos electrodos paralelos de área grande así que la aproximación unidimensional es válida.
2. El movimiento de la partícula es colisión-dominante y se puede emplear una aproximación de continuidad.
3. La función de distribución de energía del electrón es tipo Maxwell.
4. La difusión y movilidad de la partícula son constantes para una densidad dada del gas.
5. Las constantes de velocidad de reacción tienen una dependencia tipo Arrhenius sobre la temperatura del electrón.

6. La temperatura del gas es constante 400 K.

Las ecuaciones de momento se escriben en función a la aproximación arrastre-difusión (las derivadas temporales y los gradientes de energía se han despreciado). Se considera que los términos de difusión son constantes.

En la ecuación de energía del electrón se hacen las siguientes suposiciones:

- Tensor de presiones isotrópico.
- La energía de arrastre es despreciable con respecto a la energía térmica.
- El flujo de calor es proporcional al gradiente de temperatura del electrón.

Estas ecuaciones se acoplan a la ecuación de Poisson para el potencial eléctrico

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} V = - \frac{e}{\epsilon_0} [n_p - n_e - n_n]$$

y el potencial se relaciona con el campo eléctrico como

$$E = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

Las condiciones de frontera para el flujo de partículas cargadas o densidades en los electrodos son:

- El flujo de electrones es igual al flujo térmico, $n_e v_{the}/4$.
- La densidad de iones en conjunto es cero sobre los electrodos (debido al pequeño coeficiente de difusión de iones).
- Para los electrones se supone un coeficiente de reflexión del 25%.

Las condiciones de frontera para el potencial son:

- El electrodo izquierdo esta aterrizado (potencial cero)
- El electrodo derecho es el generador de voltaje, de la forma $V(d) = V_{rf} \cos(\omega t)$

2.1.8 Resultados de la simulación

Los resultados para una corrida, con las condiciones iniciales que se presentan a continuación, se presentan en las siguientes figuras. Las cuatro primeras corresponden a una separación entre electrodos de 9 cm. Las siguientes cuatro corresponden a una separación de electrodos de 6 cm. También se presentan las condiciones finales de la simulación.

Condiciones iniciales

Gas:	N ₂
Presión (torr):	0.500000E-01
Temperatura (K):	400.000
Espacio entre Electrodo (cm):	0.9000E+01
Amplitud del Voltage rf (V):	600.000
Campo Magnético Transversal (G):	0.000000
Frecuencia (MHz):	13.5600
Coefficiente de Emisión Secundaria:	0.000000
Número de Nodos:	75
Número de Ciclos:	705
Tiempo (ns):	51971.1

Condiciones finales

Número de Ciclos :	705.000
Tiempo (ns) y phase (ø):	51971.1; 88.2000
Densidad de Electrones (cm ⁻³):	0.118299E+10
Densidad de Iones Positivos (cm ⁻³):	0.118329E+10
Temperatura del Electrón (eV):	2.74598
Campo en el Electrodo Izquierdo (V /cm):	421.441
Campo en el Electrodo Derecho (V /cm): -	7.04498
Amplitud de Corriente (mA/cm ²):	1.44063
Voltaje rf (amplitud, V):	600.000
Potencia Promedio (mW/cm ²):	27.7472
Velocidad de Ionización Promedio:	0.247926E+14
Potencial Promedio del Plasma (V):	256.542

En las curvas de la Figura 2.1 se puede apreciar la dependencia de la distribución de electrones del potencial aplicado, a mayor potencial existe una mayor densidad de partículas. Esta figura y la 2.5 nos indican que el orden de magnitud de la densidad de electrones se encuentra entre 10⁸ y 10⁹ partículas. Las gráficas también muestran que en la cercanía del electrodo aterrizado la densidad de electrones es cero. También se puede apreciar que la distribución no depende fuertemente de la separación entre los electrodos, tiene mayor dependencia de la energía de la descarga.

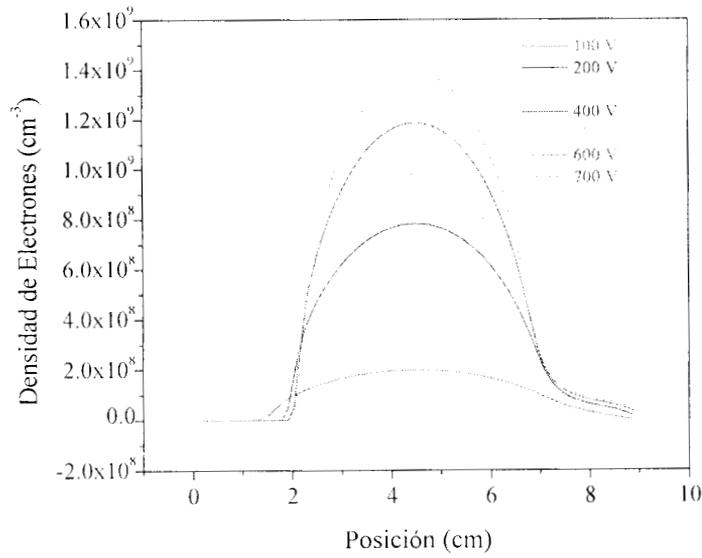


Figura 2.1 - Distribución de la densidad de electrones para una separación de electrodos de 9 cm.

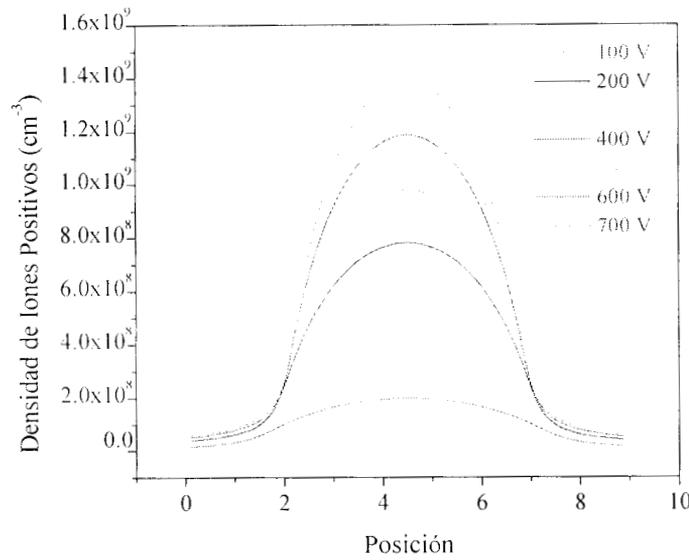


Figura 2.2 - Densidad de iones positivos para una separación entre electrodos de 9 cm.

Las figuras 2.2 y 2.6 representan la densidad de iones positivos. En magnitud son del mismo orden que la densidad de electrones, lo cual indica que macroscópicamente el plasma es eléctricamente neutro. Esta densidad de iones tampoco es dependiente de la separación entre los electrodos. Se puede apreciar en las Figuras 2.1 y 2.2 que las distribuciones corresponden a curvas gaussianas centradas en la mitad de la distancia entre electrodos y, a diferencia de la densidad de electrones, en las cercanías del electrodo aterrizado hay algunas partículas.

Las Figuras 2.3 y 2.7 presentan la energía electrónica media. En la cercanía del electrodo aterrizado la energía electrónica tiende a ser cero, lo cual es consistente con los experimentos ya que en esta zona no se tiene la suficiente resolución de la sonda de Lagmuir. Aparentemente la energía se mantiene aproximadamente constante en el centro de los electrodos y tiene su máximo valor en la cercanía del electrodo activo. En este electrodo es dónde se han encontrado la mayor parte de los puntos experimentales ya que aquí la sonda si tiene suficiente resolución.

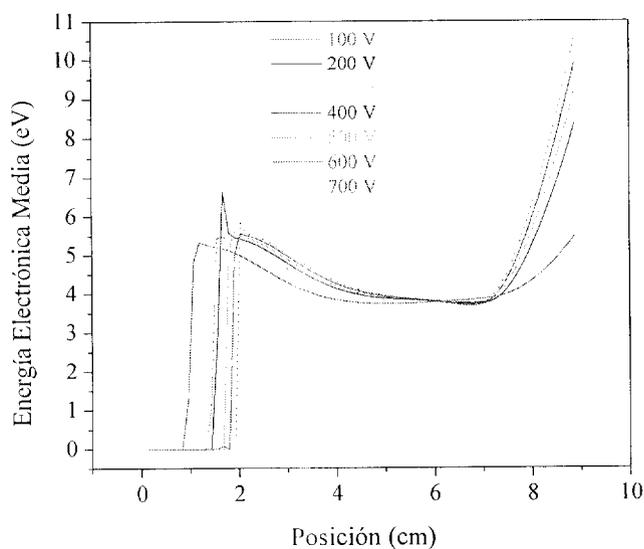


Figura 2.3 - Energía electrónica media para una separación entre electrodos de 9 cm.

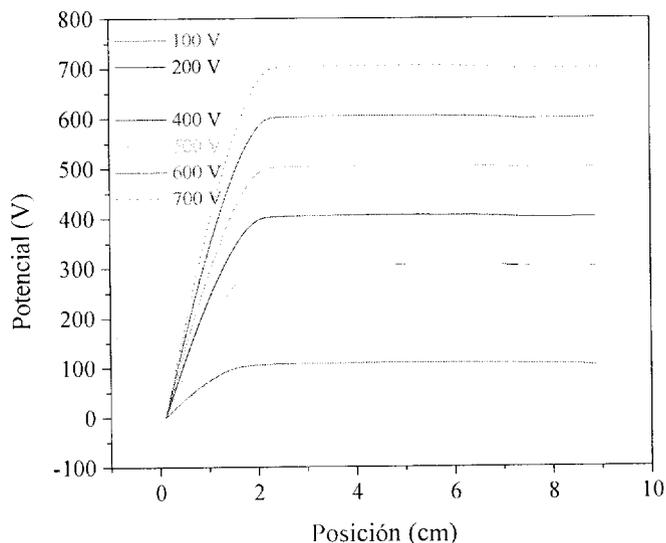


Figura 2.4 - Distribución de potencial para una separación de electrodos de 9 cm.

Las figuras 2.4 y 2.8 representan el potencial eléctrico. Estas figuras muestran que el potencial se mantiene uniforme en la mayor parte de la separación entre electrodos, en las cercanías del electrodo aterrizado hay un fuerte gradiente del potencial hasta que llega a ser cero en el electrodo aterrizado como es de esperarse.

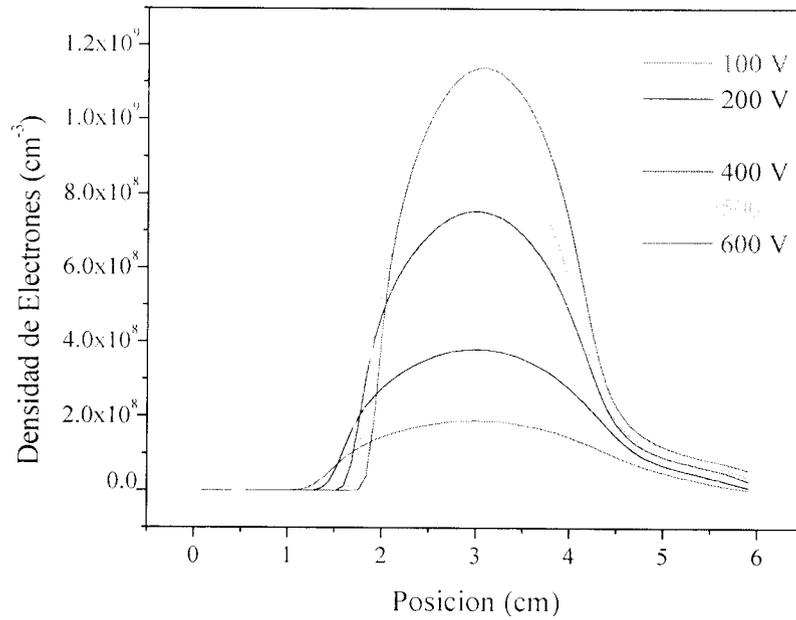


Figura 2.5 - Distribución de la densidad de electrones para una separación de electrodos de 6 cm.

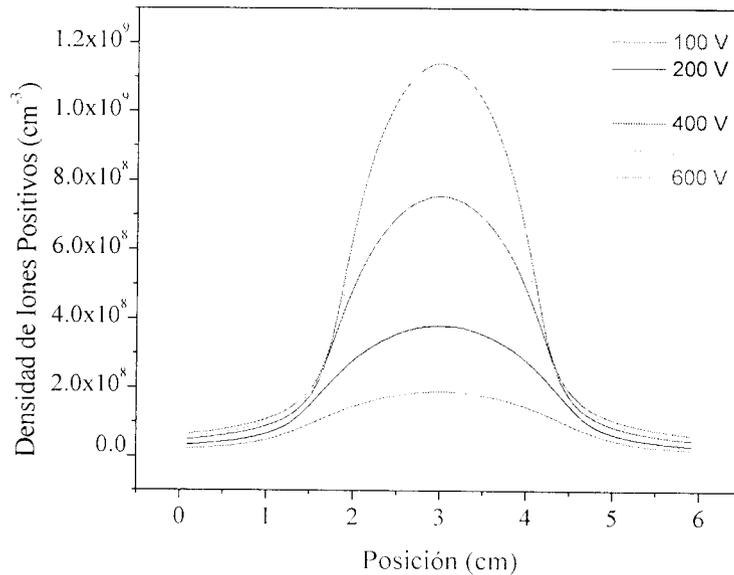


Figura 2.6 - Densidad de iones positivos para una separación entre electrodos de 6 cm.

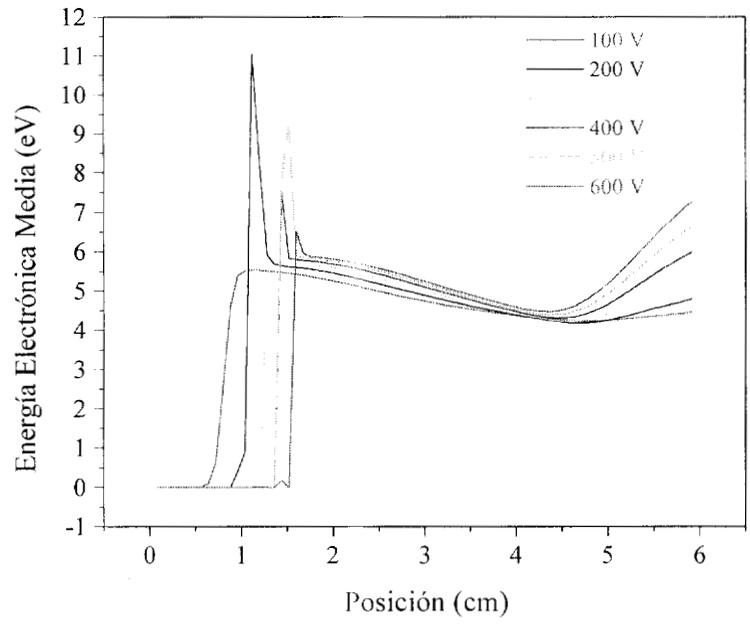


Figura 2.7 - Energía electrónica media para una separación entre electrodos de 6 cm.

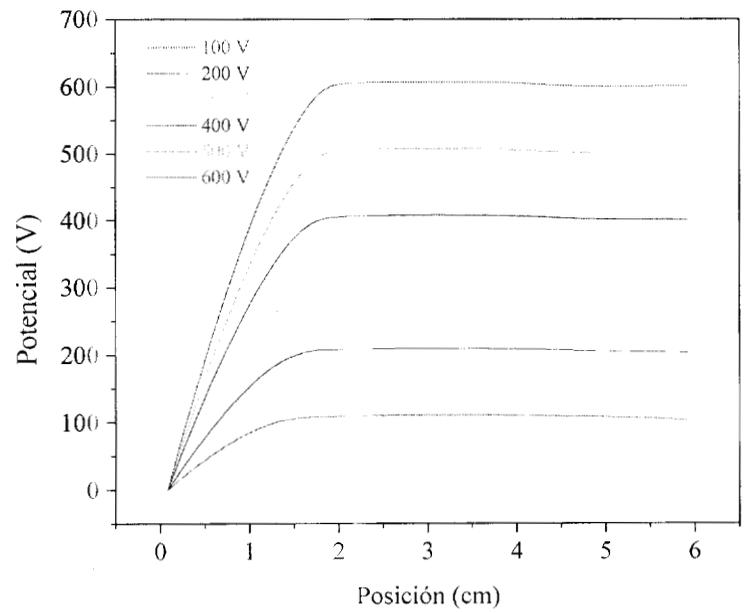


Figura 2.8 - Distribución de Potencial para una separación de electrodos de 6 cm.

2.2 Caracterización de los parámetros de operación del reactor

2.2.1 - Introducción

La polimerización por plasma es función de parámetros cuya medición requiere de consideraciones microscópicas más que de consideraciones macroscópicas. Tal es el caso de la energía y densidad de las partículas inmersas en el plasma, cuyo estudio se tiene que dividir en electrones, iones y especies neutras, los iones pueden encontrarse en diferentes estados excitados, aún para la misma especie química.

Se han propuesto numerosos modelos para explicar la dinámica de los procesos del plasma. Estos modelos se basan en datos adquiridos con una variedad de técnicas de caracterización del plasma. Entre estas se encuentra la interferometría, la reflectometría, el análisis de rayos X y el análisis por medio de sondas de Langmuir o sondas electrostáticas. Las sondas de Langmuir tienen la ventaja de un bajo costo de construcción y de que su implementación es relativamente sencilla. [47] Sin embargo, tienen la desventaja de que en la estimación de las variables del plasma intervienen métodos gráficos que pueden arrojar resultados aproximados.

Los parámetros microscópicos de operación del reactor de plasma tales como su temperatura electrónica, densidad de iones y electrones, potencial del plasma y la función de distribución de la energía de los electrones son función de la frecuencia, la corriente y voltaje aplicado, así como de la potencia, temperatura, flujo de masa y presión de la cámara de descarga. Estos se pueden estimar por medio de una curva característica corriente-voltaje (V-I) a partir de sondas de Langmuir que se encuentran inmersas en el plasma.

Debido a las condiciones de operación, variaciones en la geometría y en el diseño, cada reactor tendrá un conjunto de parámetros característicos para un proceso óptimo.

2.2.2 - Sonda Electrostática

Desde el punto de vista operacional, una sonda eléctrica consiste en dos electrodos metálicos que se introducen al plasma. Mediante un circuito eléctrico, la sonda se llevan de potenciales negativos a positivos. Cuando el potencial de la sonda es distinto al potencial del plasma, se produce un campo eléctrico que atrae a las partículas cargadas de signo contrario y rechaza a las del mismo signo. Esto forma una concentración local de carga que resulta en una corriente

eléctrica entre los electrodos de la sonda, la cual puede ser iónica o electrónica dependiendo de la polaridad del campo.

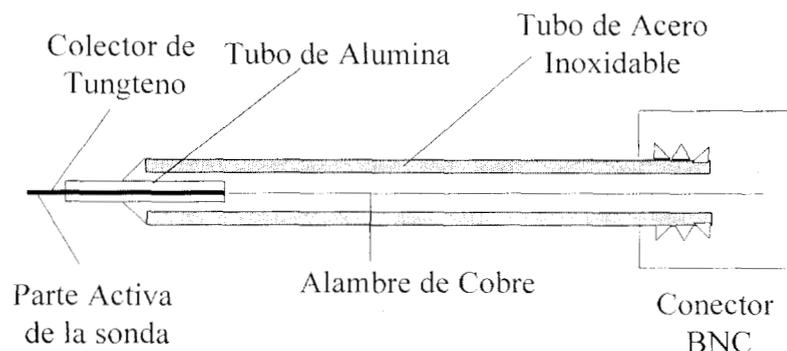


Figura 2.9 – Esquema de la sonda eléctrica. [35]

En la Figura 2.9 se ilustra la sonda electrostática tipo cilíndrico usada en este trabajo. [48] El electrodo colector es un alambre de tungsteno de 0.45 mm de diámetro y 12 cm de largo. El colector esta aislado en su mayor parte por un tubo de alúmina, material eléctricamente neutro y muy resistente a las altas temperaturas. La parte activa de la sonda es una sección descubierta del alambre de 5 mm de longitud. El alambre de tungsteno va soldado a otro alambre de cobre colocado dentro de un tubo de acero inoxidable de 6.25 mm de diámetro, y el conductor de cobre a su vez está soldado a un conector coaxial tipo BNC.

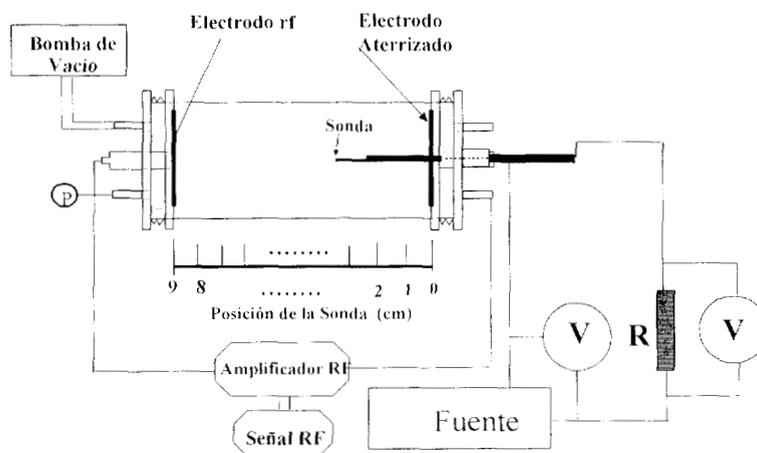


Figura 2.10 - Circuito eléctrico y posiciones para medir la curva característica de la sonda.

En la Figura 2.10 se muestra el esquema de conexión de la sonda con el reactor de polimerización. El circuito eléctrico de la sonda se usó para establecer un potencial de -400 a +400 V con respecto a tierra. Uno de los electrodos de la sonda fue la parte descubierta del

alambre de tungsteno, mientras que el otro electrodo es el tubo de acero inoxidable exterior de la sonda.

2.2.3 Teoría de la Sonda de Langmuir

En la Figura 2.11 se muestra una curva característica V-I de la sonda. La curva se divide en diferentes regiones, cada una tiene una interpretación física. En la región AB, a potencial negativo, la parte activa de la sonda atrae iones positivos, los electrones y los iones negativos del plasma son rechazados. Al rededor de la punta de la sonda se establece una región espacial de carga positiva la cual establece una corriente iónica positiva.

Conforme el potencial de sonda se hace menos negativo, sección BN de la característica, algunos electrones con alta energía cinética empiezan a penetrar la barrera de potencial del campo localizado alrededor de la sonda causando una disminución de la corriente iónica. Al llegar al punto N, se establece un equilibrio de la carga que colecta la sonda, igual cantidad de carga positiva y negativa, por lo que no hay corriente en la sonda. El potencial en este punto es conocido como potencial de pared o potencial flotante. Al aumentar el potencial hacia valores positivos, la corriente electrónica aumenta y se establece una región con pendiente constante, sección CD. En esta sección de la curva característica la situación se invierte, los iones son repelidos por el campo y los electrones son atraídos por la sonda. En esta sección se establece una corriente debida principalmente a electrones. Después se llega a la sección DE, con un punto de inflexión en las proximidades del potencial del plasma, V_s . Pasando el potencial V_s se llega a la región de saturación electrónica de la curva característica, sección EF.

Las regiones de saturación iónica y electrónica no son simétricas debido a la diferencia de masas entre las partículas. La masa de los iones es mucho mayor que la de los electrones, esto se refleja en que la temperatura de los iones y electrones es diferente; la temperatura de los electrones es mayor.

A partir de la curva característica, principalmente de la región CD, se pueden calcular los parámetros de operación del reactor de plasma. En el desarrollo de esta teoría se considera que la distribución de partículas es de tipo Maxwell-Boltzmann. Los detalles teóricos sobre la aplicación de la curva característica de la sonda han sido publicados en diferentes trabajos desde 1926 [49].

En estos trabajos se muestra cómo la temperatura electrónica y la densidad de iones positivos y electrones del plasma se pueden obtener de la sección recta CD de la curva característica.

Debido a que en la región CD la distribución de energía de los electrones del plasma es generalmente del tipo Maxwell-Boltzmann, la concentración de electrones en la superficie de la sonda, $n_{e_{sonda}}$, relativa a la concentración de electrones en el plasma, n_{e_0} , se puede escribir como:

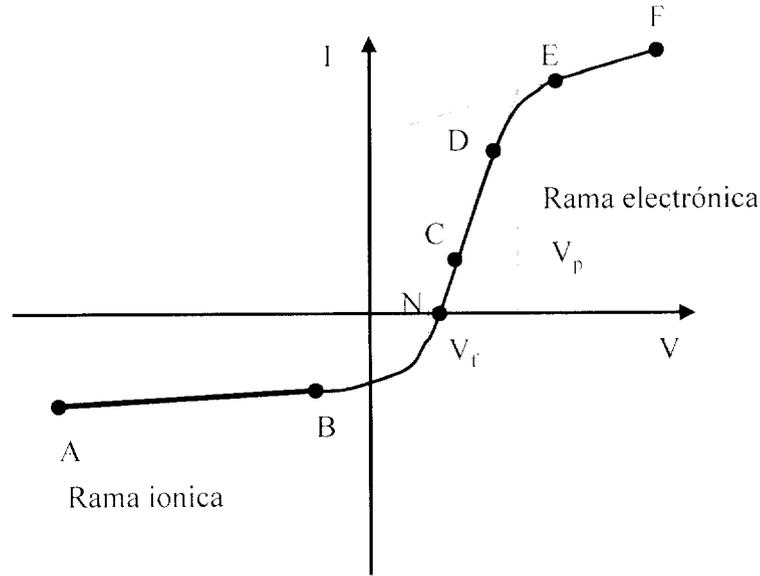


Figura 2.11 – Forma general de la característica de una sonda eléctrica.

$$n_{e_{sonda}} = n_{e_0} \exp\left(-\frac{eV_p}{kTe}\right) \quad (2.18)$$

donde V_p es el potencial de la sonda relativo al plasma y Te es la temperatura electrónica del plasma. Entonces densidad de corriente electrónica en la sonda se puede escribir como:

$$j_{e_{sonda}} = j_{e_0} \exp\left(-\frac{eV_p}{kTe}\right) \quad (2.19)$$

tomando el logaritmo de ambas partes de la ecuación anterior se tiene que:

$$\ln(j_{e_{sonda}}) = \ln(j_{e_0}) - \frac{eV_p}{kTe} \quad (2.20)$$

El logaritmo de la corriente electrónica en la sonda es una función lineal del voltaje de la sonda relativo al plasma. Para calcular T_e se evalúa la pendiente de la línea recta en la Figura 2.12, región CD de la curva característica, Figura 2.20:

$$T_e = \frac{e}{k} \frac{1}{\tan \theta} \quad (2.21)$$

donde e es la carga eléctrica, j_{e_0} es la densidad de corriente electrónica del plasma y está expresada por [50,51]:

$$j_{e_0} = \frac{1}{4} e n_{e_0} C_{e_0} \quad (2.22)$$

en esta última ecuación C_{e_0} es la velocidad electrónica media. La densidad electrónica en el plasma se calcula conociendo la velocidad media de los electrones, la cual puede ser estimada por la expresión:

$$C_{e_0} = \left(\frac{8kT_e}{\pi m_e} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

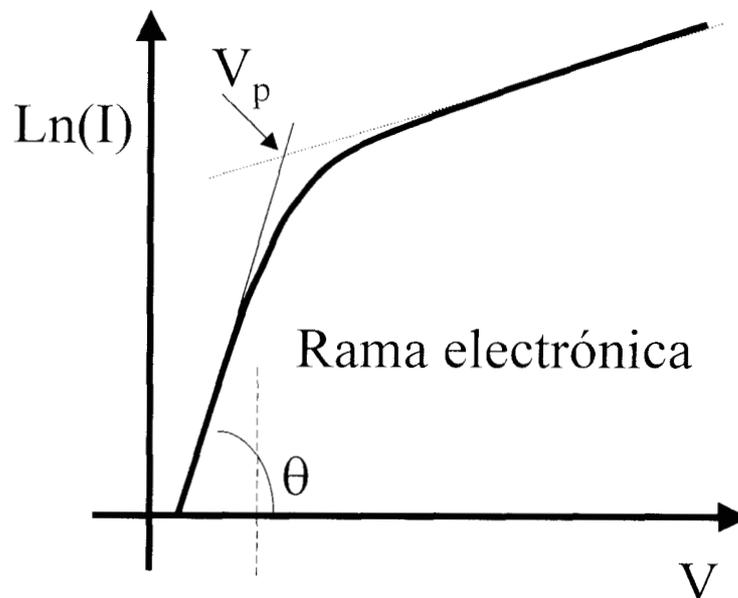


Figura 2.12 – Rama electrónica de la curva característica de la sonda.

2.2.4 – Resultados de la Experimentación

A continuación se presentan los resultados de la caracterización del plasma dentro del reactor de polimerización. En la Figura 2.10 se muestran las posiciones de la sonda en la región central del reactor. Los números indican los puntos donde fueron tomadas las medidas. Los datos se tomaron a potencias de 5, 10, 100 y 200 W.

2.2.4.1 – Curvas Características

En las posiciones 0-3, ver Figura 2.10, la sonda no tiene resolución. Los datos que se colectaron son similares a la curva corriente-voltaje que se muestran en la Figura 2.13. Esta Figura muestra la curva característica de la sonda en aire a presión atmosférica y a 2×10^{-2} Torr. Nótese que la respuesta de la sonda es una línea recta correspondiente a la ley de Ohm. No tiene el perfil sigmoidal característico porque la ionización del medio es muy baja.

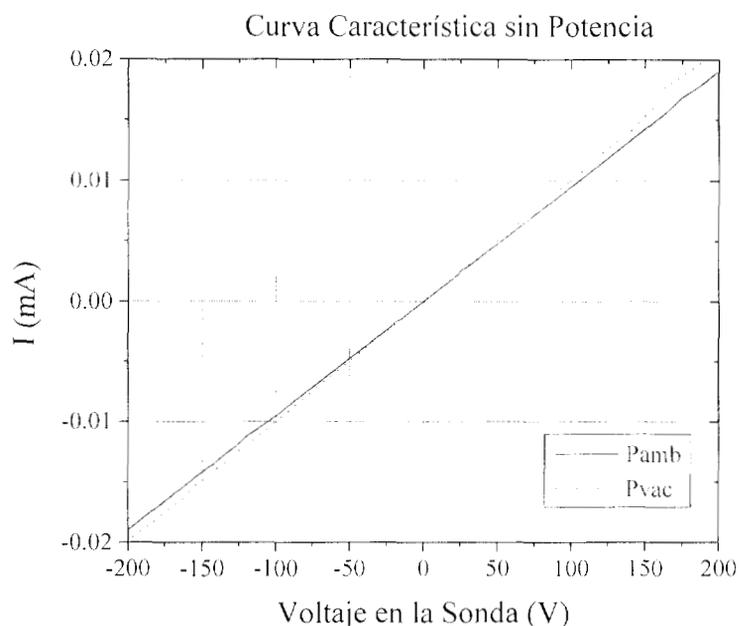


Figura 2.13 – Curva característica de la sonda sin descarga en el reactor. [35]

En las posiciones 4 y 5 cm la sonda empieza a tener resolución, la corriente que captura es muy pequeña y su comportamiento es muy errático. No tienen bien definida la curva característica de la descarga, apenas empieza a manifestarse la rama iónica de la característica y la rama electrónica tiene un comportamiento muy aleatorio, en estas curvas no se pueden calcular los parámetros de operación del reactor y por lo tanto no se muestran las gráficas.

La Figura 2.14 muestra la curva característica tomada en la posición 6 cm de la sonda. De acuerdo con esta figura, la sonda ya tiene la sensibilidad necesaria para coleccionar corriente. A alta potencia, las partículas sienten un campo eléctrico más intenso y eso les permite viajar más rápido entre los electrodos, por consiguiente la corriente eléctrica que recolecta la sonda es muy pequeña. Posiblemente sea debido a que la separación de los electrodos de la descarga es muy grande y/o a que la ionización del medio es muy baja. En esta figura se puede calcular el potencial del plasma y con la pendiente de la rama electrónica es posible calcular la temperatura electrónica empleado la teoría de Langmuir.

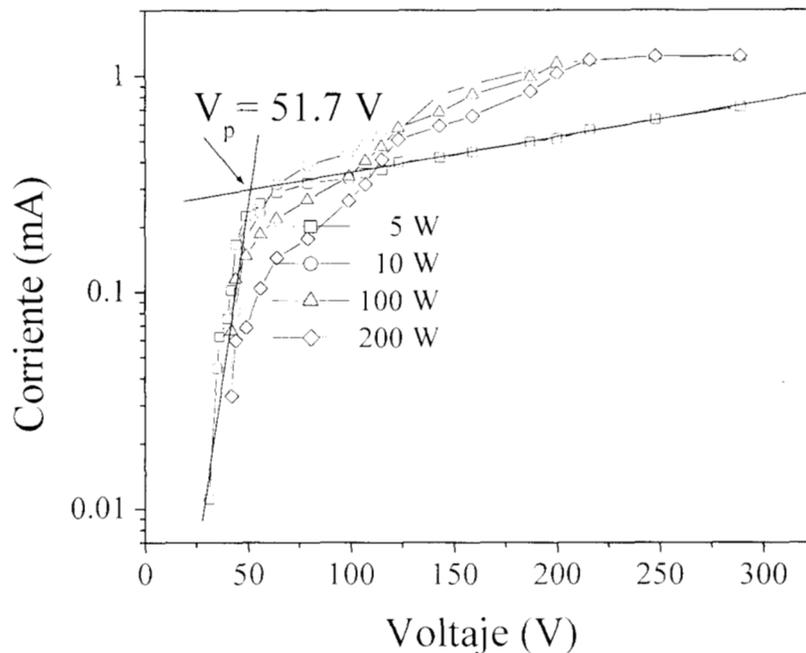


Figura 2.14 – Rama electrónica de la curva característica de la sonda en la posición 6.

A partir de la posición 6 hacia el electrodo rf, las curvas características muestran un perfil sigmoide más pronunciado. Las Figuras 2.15-2.17 muestran las curvas características de la zona cercana al electrodo activo. En estas curvas la corriente iónica permanece aproximadamente constante y la parte electrónica incrementa la corriente conforme se avanza hacia el electrodo activo. Esto indica que la potencia de la descarga afecta poco a la energía de los iones y mucho a la energía de los electrones. Los datos obtenidos de las características sirven para calcular los parámetros de operación del reactor como se describe en la siguiente sección

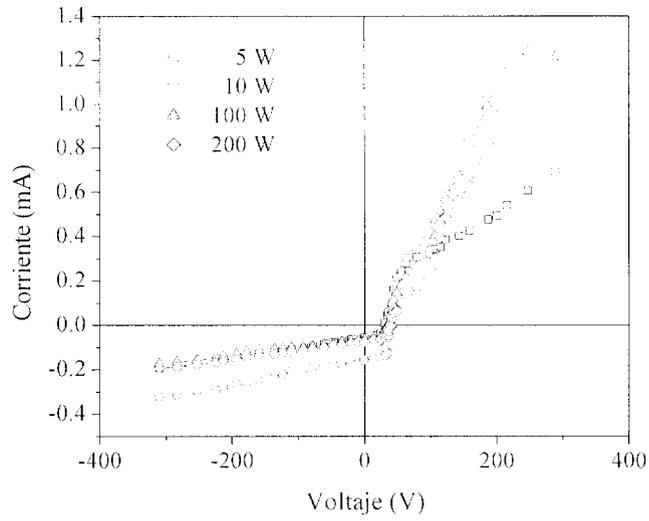


Figura 2.15 - Curva característica de la sonda en la posición 7.

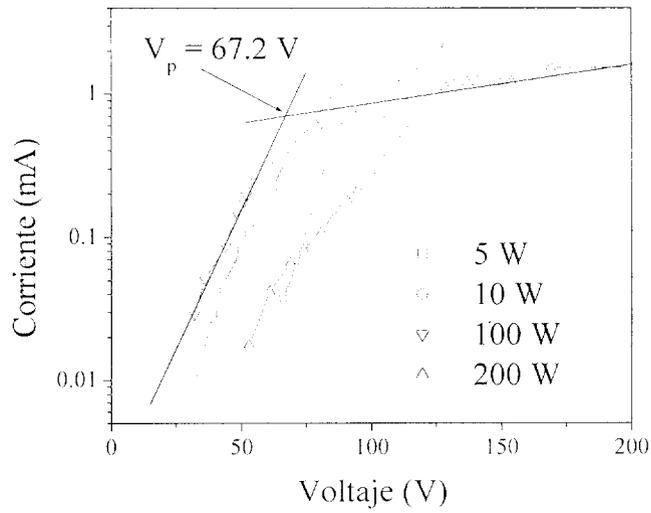


Figura 2.16 - Curva característica de la sonda en la posición 8.

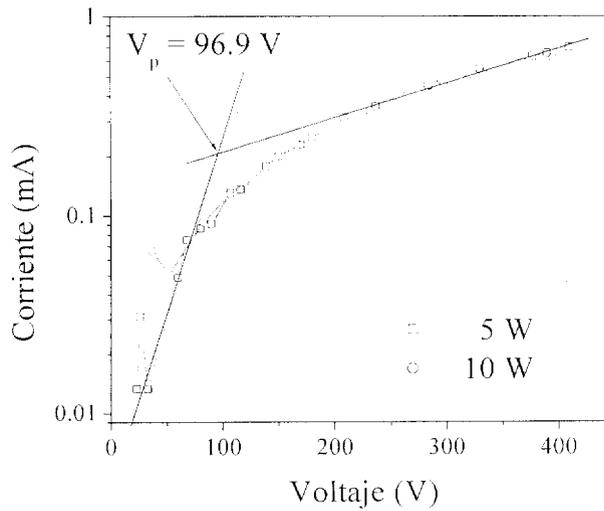


Figura 2.17 - Curva característica de la sonda en la posición 9.

2.2.4.2 – Potencial de plasma, densidad de electrones y T_e

El potencial del plasma, la densidad y la temperatura electrónica obtenidas aplicando las ecuaciones 1-6 a la parte electrónica de las curvas se encuentran graficadas en las Figuras 2.18 a 2.20 para las diferentes posiciones de la sonda.

En la Figura 2.18 se muestra el potencial de plasma para las diferentes posiciones de la sonda. En general, el potencial del plasma aumenta cerca del electrodo de rf y es menor en la zona del electrodo aterrizado, en los puntos cercanos a este no se puede calcular el potencial del plasma. Un potencial de plasma grande indica que la aceleración de las partículas cargadas es mayor y que los choques con las especies neutras pueden producir más iones que en las zonas de más bajo potencial del plasma. La presencia de mayor o menor número de iones puede cambiar los mecanismos de las reacciones químicas. En especial, las reacciones de polimerización pueden generar polímeros con diferente estructura si el mecanismo de propagación es iónico o por radicales libres. La estructura y algunas propiedades de los polímeros sintetizados por plasma pueden verse afectados por variaciones grandes en el potencial del plasma. La variación del potencial del plasma a lo largo del reactor indica que en una misma síntesis se pueden tener polímeros con propiedades particulares que dependen de la zona en la que creció.

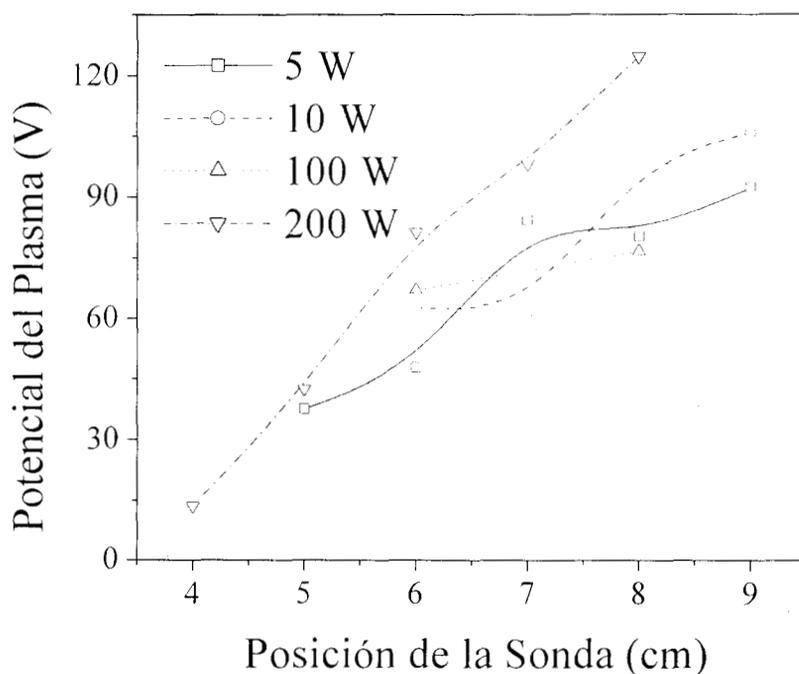


Figura 2.18 – Potencial del plasma en función de la posición de la sonda.

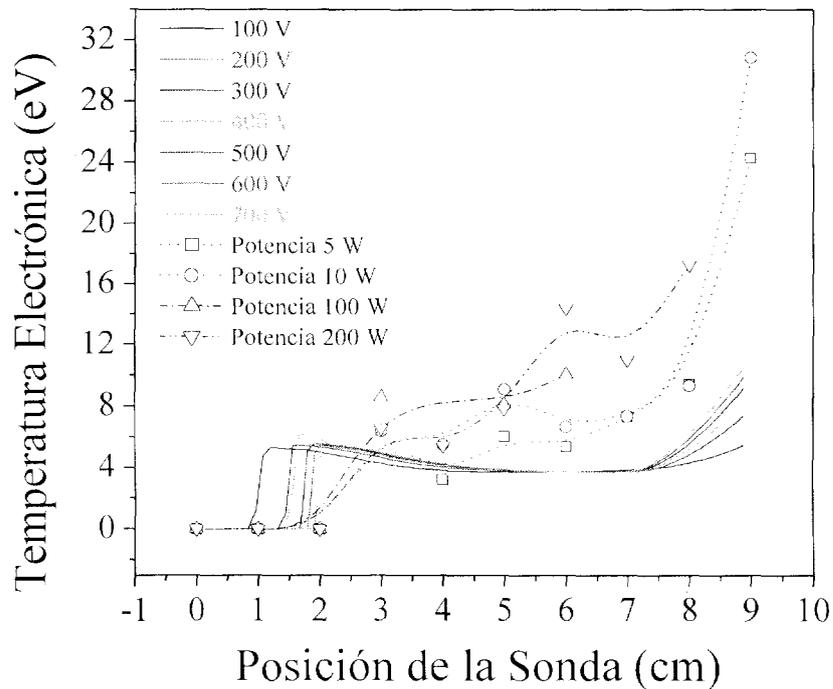


Figura 2.19 – Temperatura electrónica en función de la posición de la sonda.

La Figura 2.19 muestra la temperatura electrónica en las diferentes regiones del reactor. Los valores de las posiciones 0, 1 y 2 no fueron calculados debido a que las curvas características no presentaron una distribución sigmoideal. Se nota una tendencia aproximadamente horizontal en la zona central del reactor y un salto de energía electrónica en el electrodo de rf. El incremento en la potencia de la descarga no incrementa considerablemente la temperatura de los electrones en la zona central. Los valores más grandes de temperatura fueron calculados para la zona cercana al electrodo activo. Todas las curvas tienen un perfil ascendente que depende de la posición de la sonda. Es evidente que los electrones tienen diferente energía dependiendo de la zona del reactor en la que se encuentren.

En la misma Figura 2.19 se pueden observar, las curvas simuladas de la temperatura electrónica, obtenidas como se describió en el capítulo anterior. Comparando los resultados experimentales con los simulados, se observa que ambos tienen el mismo perfil. La temperatura electrónica es cero en las posiciones cercanas al electrodo aterrizado, se mantiene aproximadamente constante en la zona central del reactor y tiene su valor máximo en el electrodo de radio-frecuencia.

La Figura 2.20 muestra la densidad de electrones en función de la posición de la sonda. La

densidad de electrones tiene un perfil tipo gaussiano desplazado de la posición central. Tienen un pequeño hombro alrededor de a posición de 7 cm lo que indicaría que la distribución es bimodal. Unidas estas dos distribuciones originan que el centro del pico se sitúe más al centro del reactor como lo indica la curva de 200 W, como si se tratara de una distribución tipo Maxwell-Boltzmann. Como el plasma debe mantener su neutralidad eléctrica en la escala macroscópica, una tendencia similar se esperaría para la densidad de iones positivos.

Esta Figura 2.20 también se muestra la densidad de electrones simulada a los potenciales que se indican. Podemos apreciar que hay una diferencia de aproximadamente dos ordenes de magnitud entre ambos datos. Las graficas indican que en la parte central del reactor hay una mayor disponibilidad de electrones que pueden iniciar los diferentes procesos de polimerización.

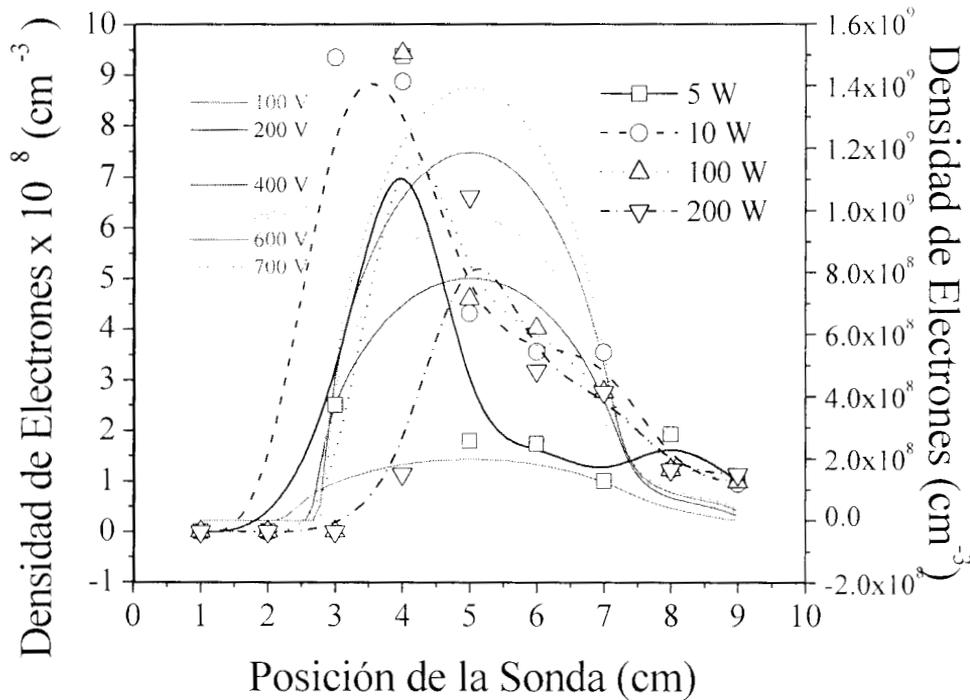


Figura 2.20 – Densidad electrónica en función de la potencia aplicada.



Capítulo III

*Dependencia de la
Conductividad Eléctrica
en Función de la
Temperatura de los
Polímeros PAn/I y PPy/I*



3.1 Introducción

Los mecanismos de transporte de carga en polímeros conjugados, polipirrol y polianilina, aunque han sido ampliamente estudiados, aún no están bien comprendidos. Entre los problemas que no se han resuelto se encuentra el comportamiento alrededor de la transición aislador a metal que puede ser inducido en diferentes materiales poliméricos a través del dopado, también se encuentra la naturaleza del transporte de portadores de carga por medio de saltos energéticos en el régimen aislante. Tratando de elucidar si hay más de un mecanismo de transporte de portadores de carga involucrado, y poner de manifiesto cuales podrían ser estos mecanismos, en una cámara sellada de vidrio se hicieron experimentos de corriente-voltaje a diferentes condiciones de humedad relativa (HR) y en función de la temperatura para conocer la respuesta de los polímeros.

El estudio de la conductividad en función de la temperatura es una herramienta importante para investigar la naturaleza del transporte de carga en polímeros conjugados. Algunos estudios indican que el transporte de portadores de carga esta dominado por saltos entre regiones conductoras tridimensionales (3D), en otros casos, el carácter unidimensional (1D) de los sistemas poliméricos parece ser el factor crucial para el transporte de los portadores de carga. [52-55] La conductividad en función de la temperatura, $\sigma(T)$, se expresa en algunos modelos por la bien conocida expresión de saltos dónde el valor de γ y la interpretación de T_0 dependen del modelo.

$$\sigma (T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma}$$

La teoría original de Mott [56] de saltos variables (3D) con una densidad constante de estados a la energía de Fermi predice $\gamma=1/4$, mientras que diferentes modificaciones del modelo proponen el valor observado de $\gamma=1/2$. [56-60] También se ha argumentado que los materiales poliméricos pueden verse como un sistema metálico granular, en donde el desorden inhomogéneo en el polímero tiende a la formación de regiones conductoras separadas por barreras aislantes.

Otra teoría que modela la conductividad en función de la temperatura es el modelo de Arrhenius,

$$\sigma (T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)}$$

el cual postula que la conductividad eléctrica depende de la producción de los portadores de carga

y del incremento de la energía interna de las moléculas. [56,57] Esto quiere decir que si al material polimérico se le extrae la humedad contenida en su estructura, la conductividad eléctrica dependerá únicamente de la producción de portadores carga y de la energía térmica que se le suministre al sistema.

En este contexto, en este capítulo se presentan las curvas características V-I de los polímeros PAn/I y PPy/I a diferentes HR, se estudia la respuesta con el tiempo de la resistividad eléctrica en función de HR. También se presenta el un estudio de la influencia de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de películas delgadas de PAn/I y PPy/I durante ciclos de calentamiento-enfriamiento.

3.2 Experimental

La síntesis por plasma de las películas de PAn/I y PPy/I es similar a la que se encuentra reportada por Cruz et al. [13,15] La síntesis se realizó en un reactor tubular de vidrio con descargas de radio frecuencia de 13.5 MHz y potencia promedio de 18 W. Durante la síntesis se uso yodo en fase vapor como dopante, el monómero y el dopante se mezclaron libremente dentro del reactor. Durante las diferentes síntesis, se mantuvieron constantes la temperatura (365 K), la presión (1.5×10^{-3} Torr) y las condiciones eléctricas de la descarga. Los polímeros de PPy/I se sintetizaron como películas delgadas a 60, 120, 180, 240 y 300 min de tiempo de reacción. PAn/I se sintetizó a 60, 120, 135 y 240 min de tiempo de reacción.

Dentro de una cámara sellada de vidrio, como se muestra en la Figura 3.1, se determinó la respuesta en el tiempo de la resistividad en función de HR. También dentro de esta cámara se hicieron las medidas de resistencia en función de la temperatura y se tomaron los datos para construir las curvas características V-I. La película se situó en medio de dos electrodos conductores a los cuales fueron soldadas las terminales para el medidor de resistencia eléctrica. Todo el conjunto esta montado sobre un soporte de teflón con el fin de tener una mayor estabilidad mecánica.

Para estimar la respuesta de la resistividad en función de HR, a la cámara se le indujo HR medida por medio de un higrometro de pelo de caballo, desde el 15 al 92%. A diferentes condiciones de HR se le aplicaron a las muestras diferencias de potencial que variaron de 0 a 250 Volts para obtener su respuesta V-I. Para las medidas de conductividad en función de la temperatura, se introdujo a la cámara desecante de silica gel, con el fin de absorber al máximo la humedad que

desprende el polímero cuando se calienta y aumentar el efecto de la conductividad electrónica.

Junto a uno de los electrodos se colocó un termopar tipo *K* para registrar la temperatura lo más cerca posible a la película. La cámara se calentó de manera uniforme de temperatura ambiente hasta 425 K, y después se enfrió hasta regresar a temperatura ambiente. Las películas se sometieron a este ciclo de calentamiento-enfriamiento. Algunas de las películas se sometieron a dos o tres ciclos de calentamiento en forma secuencial para remover la mayor cantidad posible de humedad. En algunos casos, la conductividad eléctrica de los polímeros pierde su dependencia de la humedad y algunos sólo después del segundo ciclo de calentamiento.

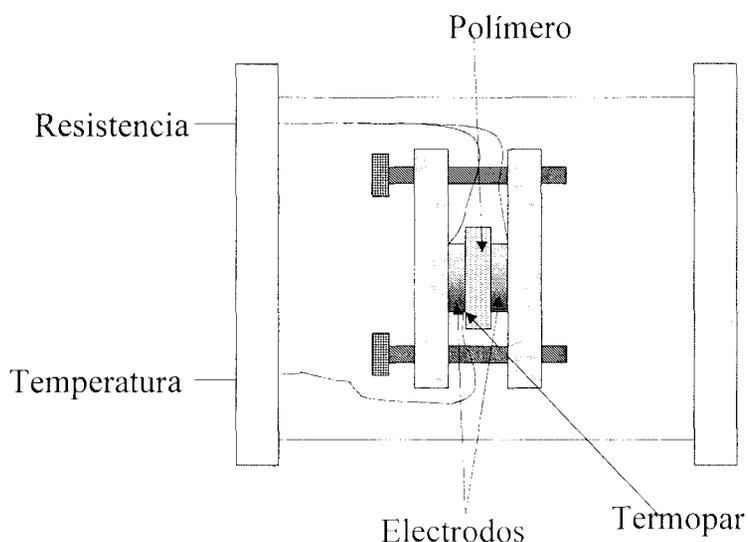


Figura 3.1 - Dispositivo experimental para las medidas de conductividad.

3.3 Resultados

La Figura 3.2 muestra la curva característica entre la resistividad eléctrica de la película de PPy/I de 120 min de tiempo de reacción y la HR a temperatura ambiente. Sólo se presenta la película de PPy/I de 120 min de reacción como demostración, pero el comportamiento es similar para los demás polímeros. Se puede observar que cuando se incrementa HR, el material responde reduciendo su resistencia. La respuesta en el tiempo de la resistividad en función de HR pone de manifiesto la interdependencia que existe entre ellas. Debido a este efecto, estos materiales son buenos candidatos a ser usados como sensores tanto de humedad como de gases [61].

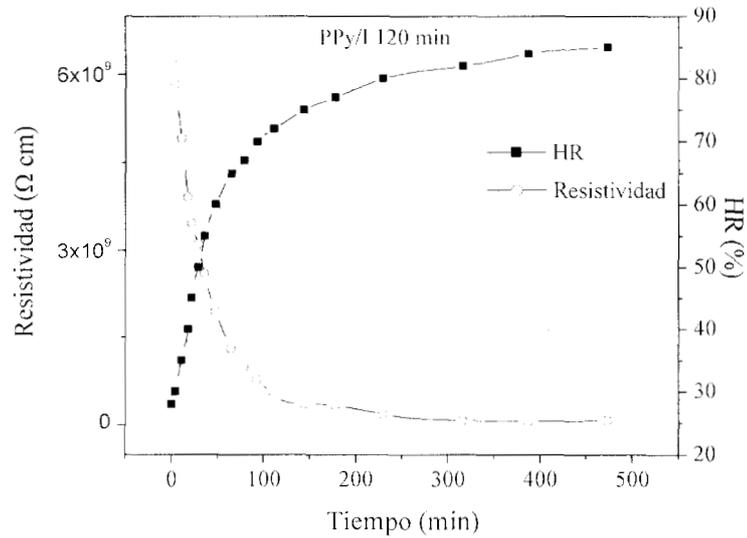


Figura 3.2 – Resistividad de los polímeros con la HR.

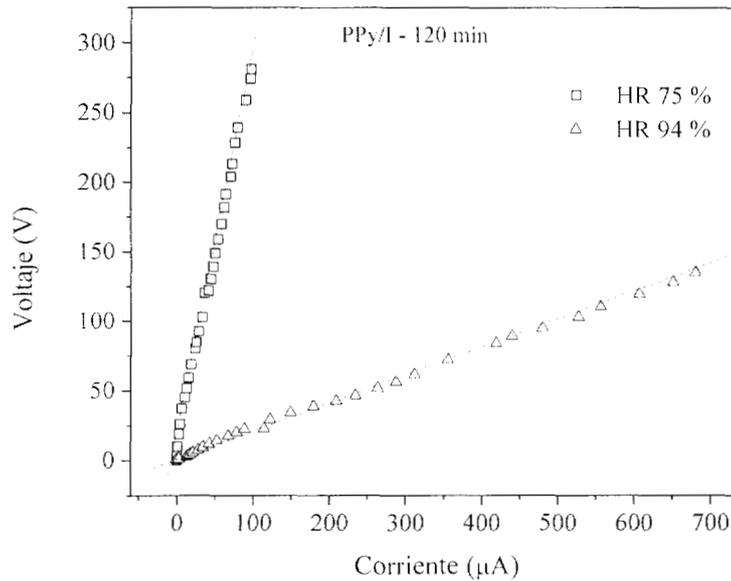


Figura 3.3 – Curvas características V-I para PPy/I.

La Figura 3.3 presenta la curva característica entre voltaje y corriente eléctrica (V-I) para el mismo polímero de PPy/I a temperatura ambiente, el comportamiento es similar para las demás muestras. La gráfica presenta el comportamiento lineal típico de los materiales cuyo transporte de carga es por medio de electrones. De acuerdo con la ley de Ohm, la pendiente de la recta nos indica la resistencia eléctrica del material a la HR correspondiente. Como se puede apreciar en la Figura 3.3, la resistencia eléctrica del polímero depende de las condiciones de humedad a la que esta expuesta la película. La respuesta lineal del material a las diferentes HR indica que el

transporte de carga eléctrica está siendo llevado a cabo por medio de electrones, pero como se mencionó anteriormente, puede estar involucrado al menos otro mecanismo de conducción diferente. Cuando hay poca HR en la estructura del polímero, es posible que la conducción unidimensional (1D) a lo largo de la cadena polimérica sea la única responsable del transporte de carga. Pero a valores altos de HR, hay una cantidad alta de moléculas de agua y estas pueden interactuar con la estructura polimérica promoviendo que las cadenas del polímero se deslicen unas sobre otras, lo que podría dar al material mayor movilidad entre cadenas ocasionando que se favorezca la conducción en 3D.

La posible combinación de estos dos mecanismos de conducción (1D y 3D) hace que a HR mayor del 72% la conductividad eléctrica tenga un incremento. Aunque existe la posibilidad de que haya al menos dos mecanismos de conducción involucrados, la respuesta lineal de la resistencia indica que la ley de Ohm sigue siendo válida y el transporte de carga es por medio de electrones.

3.3.1 Conductividad eléctrica de PPy/I

La conductividad eléctrica de PPy/I como función del inverso de la temperatura durante un ciclo de calentamiento(H)-enfriamiento(C) se muestra en la Figura 3.4. La conductividad se analizó basándose en los modelos de conductividad mencionados anteriormente. Durante la etapa de calentamiento del ciclo, ninguno de los modelos representa los datos obtenidos experimentalmente, ya que el agua atrapada influye de manera directa sobre las propiedades eléctricas del material. Durante la etapa de enfriamiento, los modelos reproducen razonablemente los datos obtenidos. Sin embargo, el modelo de Arrhenius, que es el más sencillo y de más fácil interpretación, nos proporciona de manera directa la energía de activación para la conducción de los portadores de carga. Por lo tanto es el modelo que adaptaremos para el análisis de nuestros datos.

Las curvas de conductividad durante el calentamiento muestran diferencias marcadas con relación al comportamiento lineal que predice el modelo de Arrhenius para este tipo de polímero. Sólo las curvas de 240 y 300 min de reacción tienen un comportamiento aproximadamente lineal; las otras muestras presentan un comportamiento diferente. Para comprender este comportamiento, hay que relacionarlo con el papel que juegan las moléculas de agua durante el calentamiento.

La Figura 3.5 presenta el análisis termogravimétrico (TGA) de los polímeros, de temperatura ambiente hasta 120 °C. Se sabe que la humedad atrapada en la muestra se ha evaporado a temperatura mayor de 100 °C. Como puede verse en la Figura 3.5, los polímeros de 300, 240 y 180 min de reacción, no pierden un porcentaje importante de masa en estos 120 °C; de hecho, tienen una humedad atrapada menor del 4.5% de su masa. El bajo contenido de humedad no influye de manera significativa en la conductividad resultando en un comportamiento más lineal con la temperatura. Los otros polímeros, 60 y 120 min, tienen hasta 7% en peso de humedad. La capacidad de almacenar agua en la estructura del polímero puede relacionarse con el entrecruzamiento ocasionado por tiempos de reacción grandes. Mayor tiempo de reacción produce más entrecruzamiento reduciendo la afinidad del polímero por las moléculas de agua. Tiempos de reacción pequeños producen cadenas más lineales y conformaciones que tienden a incorporar mayores cantidades de moléculas de agua.

La energía de activación para la conducción no es fácil de identificar durante la etapa de calentamiento, (H) en la Figura 3.4. La conductividad tiene sobrepuestas las contribuciones debidas a la energía de activación intrínseca de los portadores de carga del propio polímero y la contribución a la conductividad originada por la interacción de las moléculas de agua y las cadenas poliméricas.

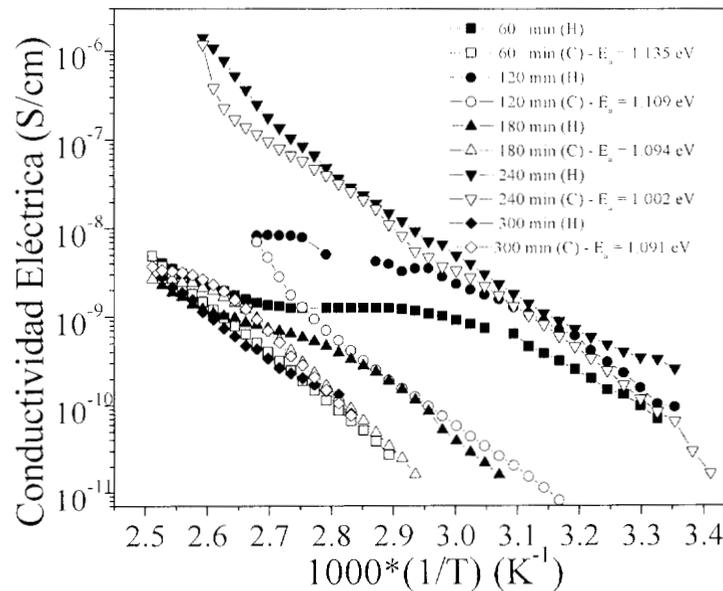


Figura 3.4 – Conductividad Eléctrica en función del inverso de la temperatura de las películas de PPy/I durante el ciclo de calentamiento(H)-enfriamiento(C).

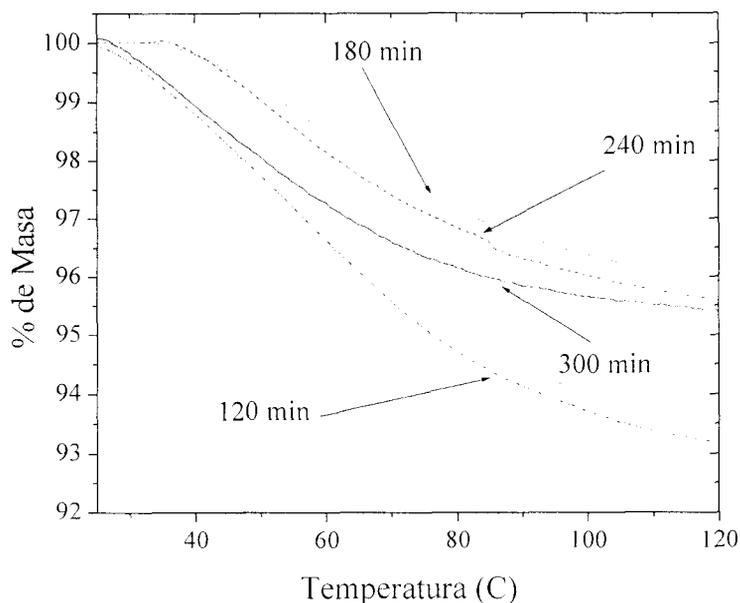


Figura 3.5 – Termograma durante los primeros 120 °C de las películas de PPy/I.

En la etapa de enfriamiento del ciclo, (C) en la Figura 3.4, se observa que los polímeros tienen el comportamiento lineal que predice el modelo de Arrhenius. Durante esta parte del ciclo, el polímero está libre de las moléculas de agua y la conductividad se debe exclusivamente a la energía interna de las moléculas y a la producción de portadores de carga. Se puede observar que la energía de activación, calculada con el modelo de Arrhenius, permanece aproximadamente constante. Dentro de un intervalo de error del 10%, la energía de activación es de 1.1 ± 0.1 eV. Como se puede ver en la Figura 3.4, el polímero que presenta un mayor incremento en su conductividad durante el enfriamiento es el de 240 min de tiempo de reacción, un orden de magnitud más que durante el calentamiento. El polímero de 120 min aumenta su conductividad eléctrica en tres órdenes de magnitud en el intervalo de temperatura de 314 a 370 K. Los polímeros de 60, 180 y 300 min de reacción apenas tienen un incremento de dos órdenes de magnitud durante el calentamiento.

3.3.2 Conductividad Eléctrica de PAn/I

En la Figura 3.6 se muestra la conductividad eléctrica en función del inverso de la temperatura de las películas de PAn/I durante el ciclo calentamiento-enfriamiento. Durante el ciclo, las curvas presentan el comportamiento lineal del modelo de Arrhenius aunque con diferentes pendientes. El análisis termogravimétrico de PAn/I realizado por Cruz et al [13], indica que a 120 °C las

películas tienen menos del 3% en peso de humedad atrapada en su estructura, a excepción de la muestra de 120 min de tiempo de reacción, la cual tiene 7.5% en peso de humedad y como se puede apreciar en la Figura 3.6 tiene un comportamiento similar al de PPy/I con contenido de humedad.

En la misma Figura 3.6, se observa un fenómeno significativo en la conductividad de PAn/I. A una misma temperatura existen dos valores diferentes de conductividad para un mismo polímero. El valor de la conductividad durante el enfriamiento es mayor que en el calentamiento. Esto es una posible indicación de que la estructura del material está cambiando con el ciclo de calentamiento-enfriamiento. El efecto puede ser debido a la formación de regiones con mayor orden y/o al aumento de pequeños cristales que ayuden a una mejor conducción electrónica. Esto explicaría porque las muestras tienen diferentes pendientes y por consiguiente diferentes energías de activación. Por otra parte, como demostraron Kincal et al [45] y Pereira et al [22], cuando se hace un tratamiento térmico a la polianilina dopada, de temperatura ambiente hasta 150 °C, se inducen cambios estructurales y conformacionales. En este caso, se puede esperar cambios en el empaquetado de la red polimérica que afecta la interacción entre las cadenas del polímero y los portadores de carga. También la cantidad de yodo en el polímero y la forma en que se reagrupe ocasiona que la conductividad sea mayor durante el enfriamiento.

Las energías de activación para PAn/I se muestran en la Figura 3.6. La energía de activación durante el enfriamiento evoluciona con el tiempo de reacción. Como se explicó en el párrafo anterior, el calentamiento induce cristalinidad y los cambios en el polímero permanecen en la fase de enfriamiento incrementando la conductividad. Esta evolución se manifiesta en el espectro de difracción de rayos-X del polímero. Este efecto y la proporción de yodo contribuyen a la evolución de la energía de activación en el polímero.

En la Figura 3.7 se presenta el espectro de difracción de rayos-X de PPy/I y PAn/I antes y después del calentamiento. El espectro de PAn/I antes del paso de calentamiento es el espectro característico de un material compuesto en su mayor parte por material amorfo, mientras que el patrón de difracción de rayos-X después del calentamiento presenta cambios en intensidad y mejor definición de un pequeño pico de cristalino centrado en la posición $2\theta=22.5^\circ$. Este efecto sugiere que PAn/I modifica su estructura debido al calentamiento, lo que explicaría la pequeña evolución de la energía de activación a mayor tiempo de reacción.

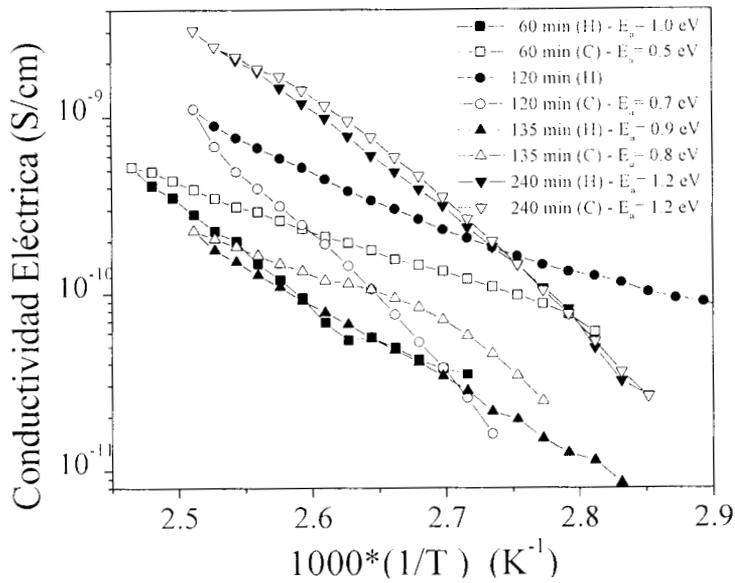


Figura 3.6 – Conductividad eléctrica durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento de PAN/I.

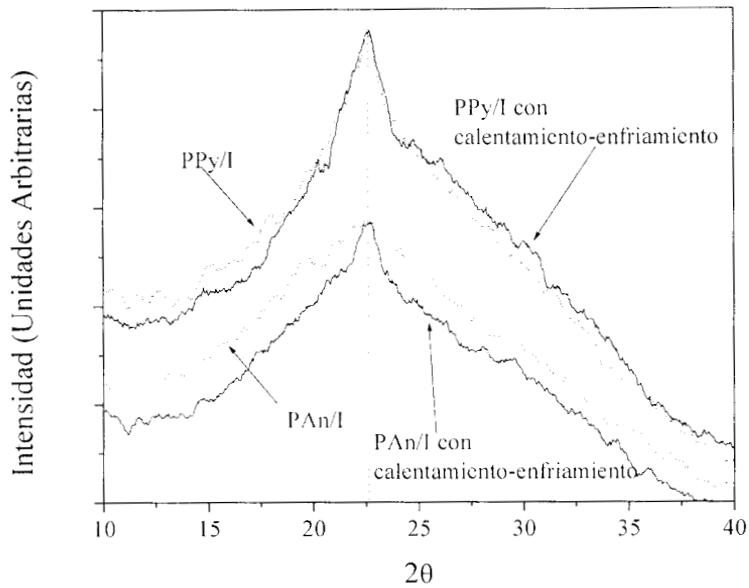


Figura 3.7 – Difractograma de rayos X para PAN, PAN/I, PPy y PPy/I.

En la misma Figura 3.7, se presenta el espectro de difracción de rayos-X para el polímero PPy/I de 180 min antes y después del calentamiento donde se puede ver que el ciclo de calentamiento no modifica la estructura del material. Por eso su energía de activación se mantiene constante durante el enfriamiento. El espectro corresponde a un material amorfo con un pequeño pico cristalino centrado en la posición $2\theta=22.5^\circ$. El espectro de rayos-X y el análisis termogravimétrico sugieren que en las muestras con mayor contenido de humedad los cambios en conductividad se deben al efecto de la humedad atrapada en la estructura.



Capítulo IV

Síntesis y Caracterización del

Polímero Bi-capa y del

Copolímero Aleatorio

formados por:

Polianilina-Polipirrol-Yodo



4.1 Polímero bi-capa polianilina-polipirrol-yodo

4.1.1 Introducción

En este capítulo se explora la potencialidad de la técnica de polimerización por plasma para formar por capas dos polímeros semiconductores. Para el depósito bi-capa, simplemente se polimerizan de forma secuencial los monómeros deseados. Cuando el depósito de la primer capa termina, sobre la superficie expuesta al plasma hay una cantidad considerable de radicales activos, estos son capaces de reaccionar con los radicales del siguiente monómero que se forman durante la descarga de resplandor, ocasionando enlace químico en la interfase de las capas.

Así en esta sección del capítulo 4, se presenta un estudio sobre la síntesis por plasma y las propiedades del polímero formado por capas de polianilina y polipirrol dopadas *in situ* con yodo (*I's-PAY/I*). Se escogió a estos dos polímeros debido a su potencial en aplicaciones tecnológicas.

Como se discutió en el capítulo anterior, el carácter unidimensional de los sistemas poliméricos puede ser el factor crucial para el transporte de cargas eléctricas. [13,15,31] La naturaleza del movimiento de cargas en polímeros conjugados se puede estudiar en función de la temperatura por medio del modelo de Arrhenius.

$$\sigma(T) = \sigma_0 e^{-\left(\frac{E_a}{kT}\right)}$$

El modelo de Arrhenius, aplicado a estos sistemas, postula que la conductividad eléctrica depende de la producción de portadores de carga y a la energía interna de las moléculas. [56-59]

4.1.2 Experimental

La síntesis por plasma del polímero bi-capa se hizo en un reactor tubular de vidrio con un diámetro externo de 9 cm a una frecuencia de operación de 13.5 MHz y con un acoplamiento tipo resistivo. El reactor se llevo a una presión promedio de 4×10^{-2} Torr con una potencia aplicada de 12 W. Una discusión detallada de la operación del reactor y su representación esquemática han sido publicados por Cruz et al [13].

Todos los polímeros se sintetizaron aproximadamente con las mismas condiciones de operación en el reactor. El tiempo total de síntesis para cada muestra fue de 360 min. El tiempo de síntesis se uso para dar la composición de las películas. Por ejemplo, para la película de composición

75%PAn-25%PPy, se formó una primera capa de PAn/I por 240 min, y a continuación se sintetizó la segunda capa de PPy/I por un tiempo de 120 min. Las composiciones finales del material bicapa fueron 100%PAn, 75%PAn-25%PPy, 50%PAn-50%PPy, 25%PAn-75%PPy y 100%PPy. Para evitar la oxidación superficial, al finalizar la reacción las películas se mantuvieron por 24 horas en una atmósfera de yodo.

Las películas de *l's-PAY/I* se lavaron y se separaron del sustrato con acetona grado reactivo. Los espectros FT-IR se tomaron directamente de las películas con un espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR-2000. La descomposición térmica se hizo con un analizador termogravimétrico TA Instruments en una atmósfera de nitrógeno con rampa de calentamiento de 10 C/min entre 25 y 800 C. El análisis elemental se hizo con una micro-sonda EDAX-EDS acoplada a un microscopio electrónico de barrido Philips XL 30 que se usó para observar la morfología de los polímeros. Para el análisis de difracción de rayos-X se usó un sistema Siemens D5000.

La conductividad volumétrica se evaluó a diferentes temperaturas dentro de una cámara de vidrio, ver Figura 3.1. Los polímeros se situaron en medio de dos electrodos conductores en un arreglo tipo capacitor. Los electrodos se montaron en un soporte de teflón para darle mayor estabilidad mecánica. La cámara se calentó uniformemente de temperatura ambiente a 425 K y luego se enfrió a temperatura ambiente. Cerca de uno de los electrodos, se colocó un termopar tipo K para registrar la temperatura. Todos los polímeros se sometieron a este ciclo de calentamiento. A la cámara se le adicionó un desecante de sílica gel, para absorber la humedad que el polímero suelta cuando se calienta. Sin humedad en las muestras, es posible aislar la conductividad electrónica y estudiar el efecto de la temperatura sobre la conductividad.

4.1.3 Resultados y discusiones

4.1.3.1. Espectroscopía FT-IR

Los espectros IR del polímero *l's-PAY/I* para las diferentes composiciones se muestran en la Figura 4.1. La diferencia más importante entre los espectros se localiza en la región comprendida entre 600 y 850 cm^{-1} . Las muestras con PAn presentan picos bien definidos en esta región que corresponden a las sustituciones del anillo de benceno de la polianilina. La muestra de 100%PPy no presenta ninguno de estos picos, porque no hay anillos de benceno en la estructura de PPy. Centrada en 3364 cm^{-1} se encuentran las absorciones de las aminas alifáticas y las amidas. Esta

banda es más intensa en la película con 100%PPy, indicando que la polianilina atenúa la formación de estos grupos. En 2930 cm^{-1} se encuentra el pico característico de los metilos que pudieran pertenecer al pirrol y es más intenso en 100%PPy. La absorción en los alrededores de 1513 cm^{-1} y 1602 cm^{-1} se pueden asignar a la formación bencenoide y quinoide de los anillos de benceno, sólo se encuentran donde la polianilina participa en el polímero.

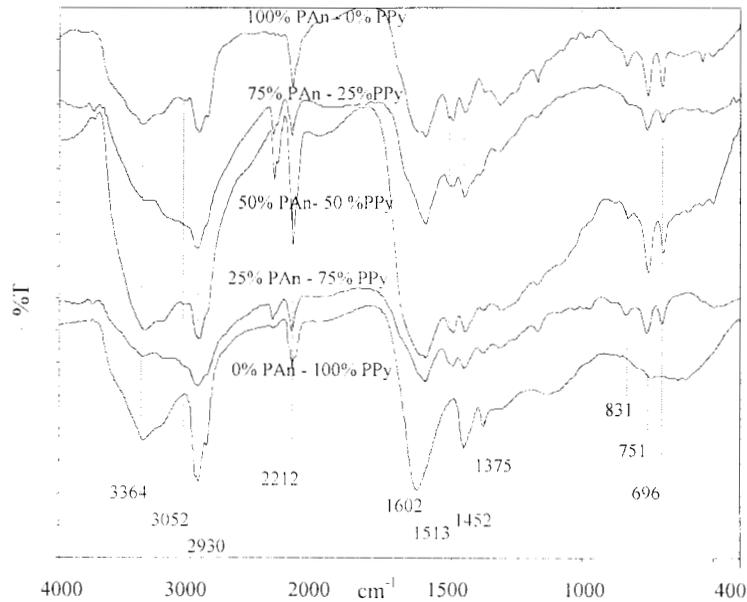


Figura 4.1 – Espectro FT-IR del polímero *l's-PAY/I*.

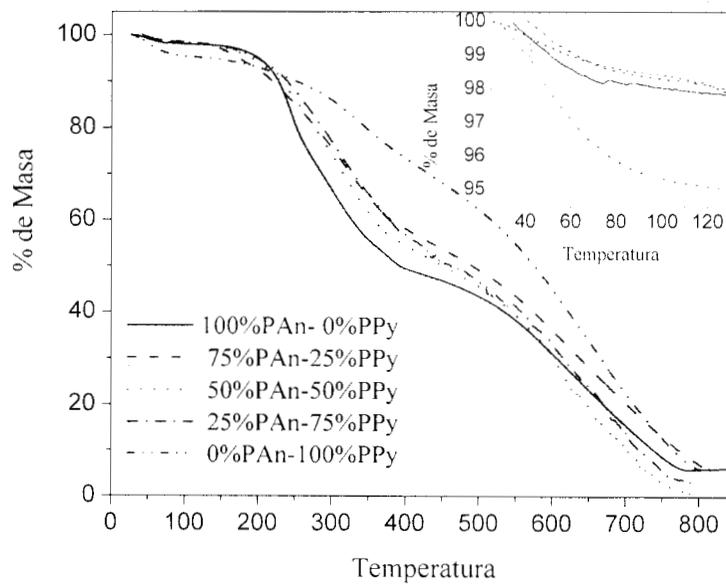


Figura 4.2 – Descomposición térmica de los polímeros *l's-PAY/I*.

4.1.3.2 Análisis Termogravimétrico

En la Figura 4.2 se presentan los termogramas de *I's-PAY/I*. El comportamiento térmico de las muestras con PAN es muy similar, mientras que la muestra de 100%PPy sigue su propio camino de descomposición térmica. Se puede observar que la película de 100%PPy absorbe una mayor cantidad de humedad, a 150 °C a perdido el 7% de su masa inicial, mientras que las muestras con PAN pierden solamente el 2% de su masa a esta temperatura (ver recuadro en la Figura 4.2).

Entre 220 y 410 °C los polímeros pierden el yodo y parte de su estructura compleja. Las películas con PAN pierden alrededor del 40% en peso en este intervalo de temperatura. La muestra con 100%PPy pierde aproximadamente el 23% de su masa inicial. Estas pérdidas de masa corresponden globalmente al porcentaje en peso de yodo como se muestra en la Tabla 4.1 y son los promedios del análisis elemental hecho sobre la superficie de las películas. Esta Tabla muestra que los homopolímeros tienen una menor cantidad de yodo dopando su estructura. Lo que indica que la combinación por capas tiene mayor eficiencia en la incorporación de yodo a la estructura del polímero.

Este comportamiento sugiere que el yodo necesita una menor energía para dopar las cadenas de la polianilina, debido a que a mayor cantidad de polianilina la caída en peso es mayor. Esto se confirma con la muestra de 100%PAN que tiene la caída de masa más grande como se muestra en la Figura 4.2. En contraste, el yodo tiende a dopar en menor proporción las cadenas del polipirrol, pero esté dopado es más estable y por consiguiente necesita mayor energía térmica. Estas caídas de masa sugieren que entre los átomos de yodo y las cadenas de polianilina se crean uniones que requieren de poca energía térmica para disociarse, en comparación con las uniones que se forman con las cadenas del polipirrol, las cuales necesitan mayor energía térmica para liberar el yodo que se encuentra dopando el polímero.

A partir de 410 °C, los polímeros tienen una caída de masa moderada que termina en aproximadamente 800 °C. En este punto sólo quedan algunos fragmentos de cadenas con algunos átomos de yodo enlazados fuertemente y que necesitan mayor energía térmica para liberarlos. A 800 °C las muestras tienen menos del 10% de su masa inicial indicando que en la zona de calentamiento sólo quedan los últimos carbones de las cadenas del polímero.

4.1.3.3 Análisis Elemental

Las relaciones atómicas promedio C/N, C/O y C/I de *l's-PAY/I* se muestran en la Figura 4.3. La relación C/N tiende a mantenerse constante aunque se incremente la cantidad de PAn en la película. Esto indica que la cantidad de átomos de N permanece aproximadamente constante, la relación atómica promedio C/N es de 3.5. Como el polímero está formado por dos capas, polianilina y polipirrol, la relación ideal debería ser de 10 átomos de carbono por 2 átomos de nitrógeno, dando una relación atómica de 5. La relación C/N que se muestra en la Figura 4.3 está por debajo de esta relación ideal. Hay una mayor cantidad de átomos de N de los que se podría esperar de la relación ideal. Esto revela que la descarga de resplandor rompe los anillos de anilina y pirrol causando ramificaciones y entrecruzamiento, lo cual sugiere la aparición de las sustituciones *orto*, *meta* y *para* de los anillos de benceno de la polianilina, como se muestra en la Figura 4.1. La Figura 4.3 muestra que la relación atómica C/N para el polímero de composición 75%PAn-25%PPy tiene un valor aproximado de 9, lo que indica menor fragmentación de anillos. Como se puede ver en el espectro IR de la Figura 4.1, hay una disminución en la intensidad de los picos que corresponden a las sustituciones *orto*, *meta* y *para* de este polímero, indicando una estructura más lineal, esto permite que haya un mejor dopado con yodo (Tabla 4.1) de la estructura de material, reforzando la idea de que los átomos de yodo tienden a estar más cerca de los átomos de nitrógeno de la polianilina.

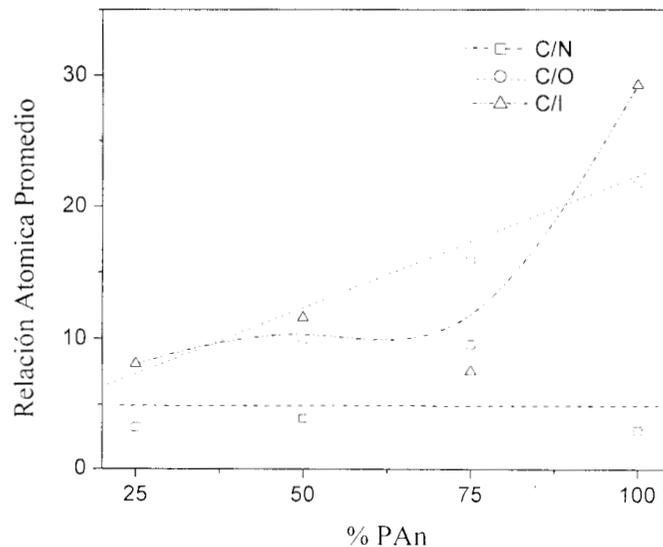


Figura 4.3 – Relaciones atómicas promedio C/N, C/O y C/I de *l's-PAY/I* en función de la composición de PAn.

Tabla 4.1 Composición en peso del polímero

Composición	Wt % C	Wt % N	Wt % O	Wt % I
0%PAn-100%PPy	59.50	25.21	3.43	11.85
25%PAn-75%PPy	35.72	13.06	5.52	45.69
50%PAn-50%PPy	42.70	13.40	5.99	37.88
75%PAn-25%PPy	38.78	4.65	3.21	53.35
100%PAn-0%PPy	58.77	12.65	2.96	25.62

La relación atómica C/O para las diferentes composiciones se incrementa linealmente indicando que conforme se incremente la cantidad de PAn, se reduce la cantidad de oxígeno en la película. Esto es importante porque indica que hay poca oxidación de la superficie y menor captura de humedad, como lo muestra el termograma de la Figura 4.2. En los homopolímeros de PAn/I y PPy/I sintetizados por plasma se ha reportado que la humedad tiene una influencia determinante sobre las propiedades eléctricas del material [15,31].

Por otra parte, la relación C/I tiene comportamiento similar al de la relación C/O hasta aproximadamente 75%PAn. Para 75%PAn la razón C/I decrece, la muestra presenta una mayor cantidad de yodo dopando el polímero, hasta el 53% en peso como se indica en la Tabla 4.1, sugiriendo que este debe ser el polímero con mejores propiedades eléctricas. La película de 100%PAn muestra un incremento en la razón C/I, esto es, hay menos átomos de yodo dopando el polímero lo cual ocasiona que sus propiedades eléctricas disminuyan. Como se puede ver en la Figura 4.2, la muestra con 100%PAn tiene la mayor caída de masa, reforzando el postulado de que los átomos de yodo tienen afinidad por las cadenas de la polianilina. Este comportamiento se refleja también en la composición en peso de la Tabla 4.1. El porcentaje en peso de yodo es más pequeño en los homopolímeros que en el polímero bi-capa. Esto indica que los átomos de yodo dopan con mayor facilidad a las cadenas del polímero bi-capa ocasionando un incremento en sus propiedades eléctricas.

4.1.3.4 Análisis Morfológico

La Figura 4.4 muestra una fotografía de *l's-PAY* sin dopar a amplificación de 10000X. Se puede observar que el material esta formado por capas y presenta la formación de pequeños gránulos.

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran el polímero *l's-PAY* con composición de 25%PAn-75%PPy. Las amplificaciones son de 1140X y 10000X, respectivamente. En la Figura 4.5 se puede ver la

formación de pequeños gránulos esféricos diseminados sobre la superficie rugosa indicando la existencia de una estructura submicrométrica. Esta fotografía sugiere que la película va creciendo a partir de pequeños núcleos que se van uniendo conforme se incrementa su diámetro. Cuando se hace una ampliificación mayor, ver Figura 4.6, se observa que estos gránulos sirven como soporte donde otras partículas de tamaño micrométrico crecen. El diámetro aproximado de estas nuevas partículas es de 0.1 μm . Estos pequeños aglomerados están constituidos de cadenas de polímero dopado con yodo. Del análisis elemental se obtiene información de que todos los elementos que constituyen el polímero se encuentran distribuidos de manera uniforme sobre la superficie. No hay concentración local de algún elemento que sugiera la formación de estos aglomerados. Aún sobre estos aglomerados, la distribución de materiales es uniforme. Este tipo de estructura indica que la fase gaseosa domina el proceso de polimerización por plasma. Ambas, la partícula y la esfera se depositan sobre el substrato y se incorporan a la estructura de la película [31]. Este tipo de morfología tiene apariencia rugosa en escala macroscópica. La morfología de las otras composiciones es muy similar a la mostrada.

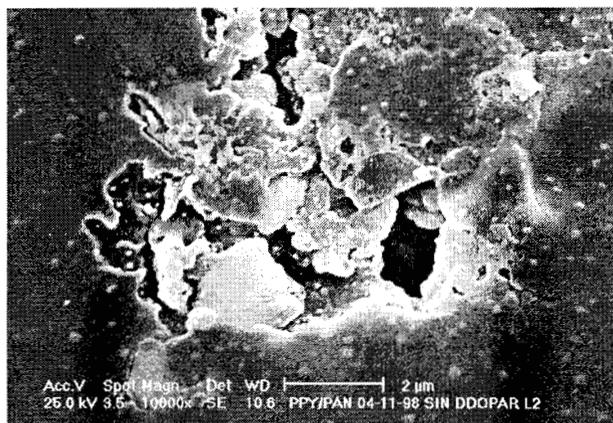


Figura 4.4 – Capas del polímero *I's-PAY* sin dopar.

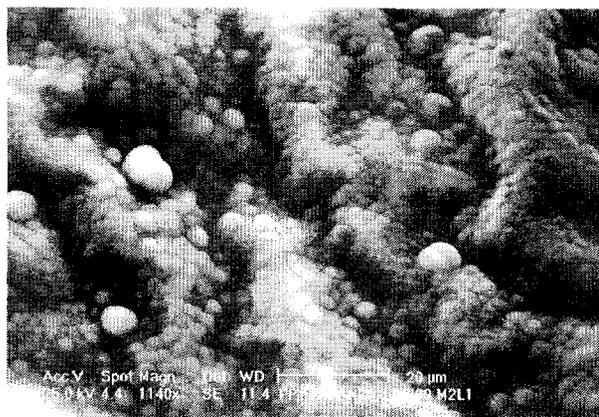


Figura 4.5 – Formación de gránulos sobre la superficie de *l's-PAY/I* con una composición de 25%PAN-75%PPy.

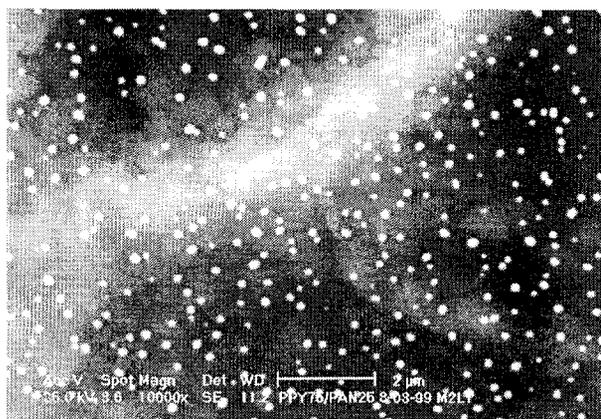


Figura 4.6 – Distribución uniforme de pequeños aglomerados sobre los gránulos de 25%PAN-75%PPy.

4.1.3.5 Conductividad Eléctrica de *l's-PAY/I*

En la Figura 4.7 se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica con la temperatura de *l's-PAY/I* durante varios ciclos de calentamiento impuestos a los polímeros. Las curvas muestran el comportamiento típico indicado en la ecuación de Arrhenius. Durante la etapa de calentamiento, la energía de activación promedio es de 0.38 ± 0.06 eV y su conductividad hipotética máxima, σ_0 , es de 76.56 S/cm. En la misma Figura 4.7 se muestran los datos de conductividad obtenidos durante el enfriamiento (C), con error del 5%, la energía de activación promedio es de 0.46 ± 0.02 eV, y su conductividad hipotética es de 9.49×10^2 S/cm. En la Tabla 4.2 se presenta la conductividad de las muestras calculada a condiciones atmosféricas normales de

presión y humedad. Durante el ciclo, la energía de activación de *l's-PAY/I* es menor que la de los homopolímeros (ver Tabla 4.1).

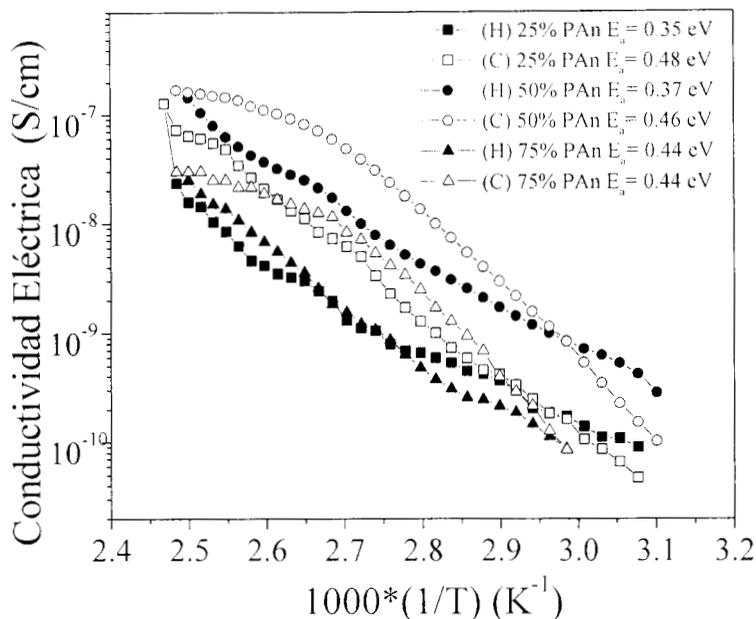


Figura 4.7 – Conductividad eléctrica de las películas de *l's-PAY/I* durante el ciclo de calentamiento-enfriamiento.

Tabla 4.2 – Energía de activación y conductividad hipotética máxima de *l's-PAY/I*

	Composición	E_a (eV)	σ_0 (S/cm)	σ (S/cm)
Enfriamiento	0%PAn-100%PPy	1.10	3.94×10^5	7.64×10^{-11}
	25%PAn-75%PPy	0.48	9.81×10^2	6.21×10^{-9}
	50%PAn-50%PPy	0.46	1.11×10^3	7.40×10^{-9}
	75%PAn-25%PPy	0.44	2.27×10^2	3.76×10^{-9}
	100%PAn-0%PPy	1.20	7.57×10^6	2.59×10^{-11}
Calentamiento	0%PAn-100%PPy	1.00	5.56×10^3	8.01×10^{-11}
	25%PAn-75%PPy	0.35	1.13×10^1	1.18×10^{-8}
	50%PAn-50%PPy	0.37	4.84×10^1	2.04×10^{-8}
	75%PAn-25%PPy	0.44	1.70×10^2	3.86×10^{-9}
	100%PAn-0%PPy	1.20	4.38×10^6	2.61×10^{-11}

Como se puede observar en el termograma de la Figura 4.2 (ver detalle), las películas de *l's-PAY/I* pierden aproximadamente 2% en peso a 120 C, esta pequeña caída de masa puede ser atribuida a la humedad atrapada. Cuando la película se calienta, esta humedad se evapora y la captura la silica gel que se encuentra dentro del dispositivo de medición de resistencia eléctrica.

Esta pequeña cantidad de humedad no tiene una influencia significativa en el comportamiento de la conductividad eléctrica.

Como se puede apreciar en la Figura 4.7, existen dos valores diferentes de conductividad eléctrica a la misma temperatura. Se ha reportado que el aumento de la temperatura induce cristalinidad en PAN. Al aumentar la temperatura se forman nuevas redes conductoras y se ordenan las existentes, lo que ocasiona una disminución de la resistencia eléctrica y mayor movilidad de los portadores de carga dentro de la red cristalina. Cuando *l's-PAY/I* se calienta, la diferencia en expansión térmica entre los polímeros cambia la estructura polimérica, esto trae consigo un cambio en las propiedades eléctricas. Las regiones cristalinas creadas durante el calentamiento son estables, como lo indica el pico cristalino que se forma después del calentamiento, ver Figura 4.8.

En la Figura 4.8 se presenta el espectro de difracción de rayos-X del polímero *l's-PAY/I* de composición 25%PAN-75%PPy, antes y después del ciclo de calentamiento. La muestra presenta el espectro característico de un material amorfo antes de ser sometida al ciclo de calentamiento. Después del ciclo de calentamiento se presentan cambios en la intensidad y la mejor definición de un pequeño pico cristalino centrado en la posición $2\theta=22.3^\circ$. Esto indica que el polímero sufre un reacomodo de su estructura debido al calentamiento, se induce cristalinidad y por consiguiente hay una disminución de la resistencia del material.

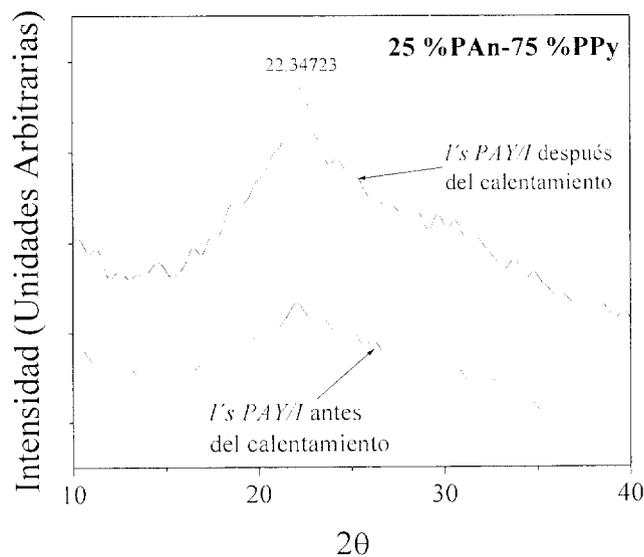


Figura 4.8 - Espectro de difracción de rayos-X del polímero *l's-PAY/I*.

4.2 Copolímero aleatorio polianilina-polipirrol-yodo

4.2.1. Introducción

Como se menciona en el Capítulo I, las nuevas líneas de investigación en polímeros semiconductores están orientadas hacia las mezclas y la copolimerización para reducir costos en la síntesis y al mismo tiempo aumentar las propiedades físicas y químicas de los materiales.

El objetivo de este capítulo es explorar el potencial de la técnica para sintetizar y dopar copolímeros multicomponentes en condiciones de plasma. Anilina y pirrol se pueden combinar para formar un nuevo copolímero aleatorio, el flujo de masa de cada monómero nos permite formar películas delgadas con propiedades seleccionadas.

4.2.2 Experimental

Para llevar a cabo la experimentación se construyó con el apoyo de la infraestructura del ININ y la UAM-Iztapalapa un reactor de polimerización por plasma. Un esquema del dispositivo de experimentación se muestra en la Figura 4.9. Consiste de un reactor cilíndrico de vidrio de un diámetro externo de 9 cm y de un volumen aproximado 1500 cm^3 acoplado a un sistema de vacío, una bomba mecánica, a un generador de ondas de radio frecuencia (rf) y a un amplificador de voltaje. En los extremos del reactor se encuentran dos bridas de acero inoxidable fijas. En el centro de la brida se puede introducir un electrodo formado por una varilla y una placa plana circular de 7 cm de diámetro hechos también de acero inoxidable, el electrodo se puede deslizar a lo largo del reactor para poder situarlo a la distancia conveniente para la descarga. Cada electrodo se conecta eléctricamente con su brida correspondiente. En esta configuración el reactor tiene dos electrodos al mismo potencial para obtener una distribución más uniforme del campo eléctrico dentro del reactor.

Las descargas eléctricas fueron realizadas por un generador de onda de rf Wavetek 164 y un amplificador de voltaje ENI A150. El mecanismo de acoplamiento usado es de tipo resistivo a una frecuencia de 13.56 MHz y potencia entre 12 y 18 W. Las descargas de resplandor se llevaron a cabo sin gas portador, sólo con la atmósfera residual del reactor. La presión del sistema se midió con cabezas sensoras tipo Pirani marca Edwards. La combinación de monómeros para cada síntesis entró al reactor en fase gaseosa debido a la diferencia de presión entre el recipiente que lo

contenía y el reactor. Los productos de la reacción que no se depositaron como película fueron colectados por un condensador enfriado con nitrógeno líquido.

El esquema experimental para la síntesis del copolímero aleatorio polianilina-polipirrol sin dopar (PAY) y del mismo copolímero dopado por plasma con yodo (PAY/I) se muestra en la Figura 4.9. La separación entre los electrodos fue de 9 cm, a los electrodos se les aplicó una potencia promedio de 12 W y al reactor se le hizo vacío a una presión de 3×10^{-2} Torr. Todos los polímeros se sintetizaron con aproximadamente las mismas condiciones experimentales. El tiempo de síntesis fue de 60, 120, 180, 240 y 300 minutos. Los monómeros y el dopante se introdujeron al reactor en fase vapor. En la síntesis de PAY cada monómero entró al reactor por un acceso diferente como se muestra en al Figura 4.9 (a). En la síntesis de PAY/I los monómeros anilina y pirrol se mezclaron antes de entrar al reactor y se introdujeron por uno de los accesos. El yodo se introdujo por el otro acceso, como se muestra en la Figura 4.9 (b).

PAY y PAY/I se estudiaron en base a la razón de masas $r = m_{\text{pirrol}}/m_{\text{anilina}}$. Para calcular la razón de masas cada monómero se pesó al inicio y final de cada experimento. La razón indica la masa del pirrol sobre la masa de la anilina consumida en la síntesis. Las cantidades de masa de ambos monómeros consumidas en el experimento no son completamente utilizadas para formar la película del copolímero. El reactor esta acoplado a un sistema de vacío, por lo que una fracción de las masas es removida por este sistema. Se varió la razón de masas con el fin de ver la influencia de cada monómero sobre las propiedades finales del copolímero.

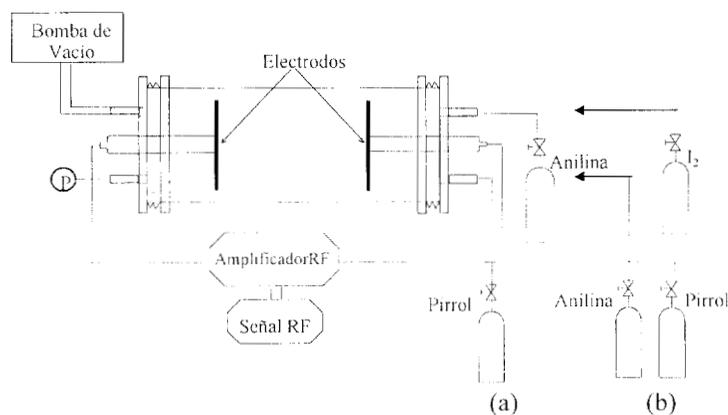


Figura 4.9 - Dispositivo experimental, (a) copolímero PAY, (b) copolímero PAY/I.

Los monómeros anilina y pirrol, y solventes utilizados en los diferentes experimentos fueron grado reactivo de la marca Aldrich. El espesor de las películas se midió con un micrómetro marca Mitutoyo y es un promedio del espesor de película de diferentes zonas del reactor. Los espectros de FT-IR se tomaron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer 2000 FT-IR muestreando directamente de las películas, con un intervalo de longitud de onda de 400-4000 cm^{-1} . El análisis termogravimétrico se hizo con un analizador termogravimétrico Dupont 951 de TA Instruments. La rampa de calentamiento que se usó fue de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en una atmósfera de nitrógeno. La resistencia eléctrica se midió con un multímetro digital marca OTTO MX620 en un arreglo tipo capacitivo con la película en medio. La conductividad eléctrica se calculó de los datos de resistencia. Se utilizó una cámara sellada de vidrio para inducir humedades relativas (HR) del 15 al 92%, la conductividad eléctrica se estudió en este intervalo de humedad relativa. Las microfotografías se tomaron con un microscopio de barrido electrónico Philips XL 30 con una microsonda EDAX-EDS acoplada para el análisis elemental sobre la superficie de las películas.

4.2.3 Resultados y Discusiones

Una vez sintetizado, PAY se lavó con acetona para separar la película del substrato y disolver los oligómeros remanentes de anilina y pirrol. Las películas de PAY/I se dejaron dentro del reactor por 24 horas en una atmósfera de yodo para cerrar los radicales libres que permanecían abiertos cuando la descarga concluyó. Para comparar la conductividad eléctrica del copolímero PAY/I con los homopolímeros dopados, se sintetizaron películas delgadas de PAn/I y PPy/I a un tiempo de reacción de 180 min con las mismas condiciones de reacción que PAY/I. Estas muestras de homopolímero también se dejaron por 24 horas en una atmósfera de yodo. Con este tratamiento final la presencia de oxígeno disminuye y el contenido de yodo se incrementó.

4.2.3.1 Crecimiento de Película.

La Figura 4.10 muestra el crecimiento de película en función del tiempo de reacción. Los números en la Figura 4.10 indican la razón de masas de los monómeros en el reactor r se varió de tal forma que el copolímero tuviera propiedades más cercanas a las de PAn ó PPy según sea el valor de r . Si $r \approx 1$ el copolímero se sintetizó con aproximadamente la misma masa para cada monómero. Si $r < 1$, indica una alta proporción de anilina en el copolímero. Por otra parte, si $r > 1$ indica que el pirrol tiene una mayor contribución en la estructura del copolímero. La Figura 4.10

muestra que la razón de masa no es importante para el espesor de película de PAY. En este caso, la variable importante es el tiempo de reacción. Sin embargo, el crecimiento de PAY/I es sensible a otras variables, como el tiempo de reacción y la contribución de los átomos de yodo a la reacción. En general, el crecimiento de todas las películas del copolímero es lineal. Las películas de PAY tienen un espesor que varía de 3.5 a 10.5 μm a un ritmo de crecimiento de 32.5 nm/min. PAY/I creció entre 12 y 33 μm con rapidez de crecimiento de 71 nm/min. Las películas dopadas tienen una rapidez de crecimiento de aproximadamente el doble que las películas sin dopar. El notable incremento en el espesor de las películas de PAY/I puede ser por el gran tamaño de los átomos de yodo.

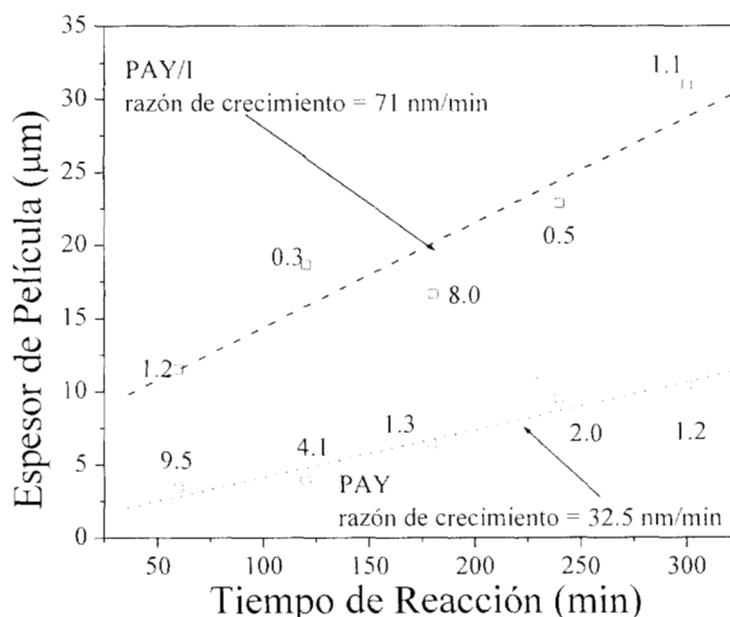


Figura 4.10 – Crecimiento de película de PAY y PAY/I. Los números en la gráfica indican la razón de masa en el reactor $m_{\text{pirrol}}/m_{\text{anilina}}$.

La Tabla 4.3 muestra la razón de crecimiento de PAn, PAn/I, PPy, PPy/I, PAY y PAY/I. La tabla muestra que el crecimiento de las películas de PAY es más pequeño que las de PAn e incluso que las de PPy. Sin embargo, la razón de crecimiento de PAY/I es más grande que las otras. Este resultado sugiere que el copolímero tiene la habilidad para incluir más átomos de yodo que los homopolímeros. Como la conductividad eléctrica en polianilina y polipirrol aumenta con la presencia de átomos de yodo, esta característica se puede usar para aumentar sus propiedades eléctricas.

Tabla 4.3 – Razón de crecimiento de diferentes polímeros sintetizados por plasma.

Polímero	Crecimiento nm/min
PAn [13]	35.5
PAn/I [13]	63.8
PPy [15]	48.2
PPy/I [15]	64.4
PAY	32.5
PAY/I	71.0

4.2.3.2 Espectroscopía FT-IR

En la Figura 4.11 se muestran los espectros de IR de PAY. Aparecen diferentes picos característicos de PAn y PPy indicando que ambos monómeros se combinaron para formar el nuevo copolímero aleatorio manteniendo algunas características de los monómeros iniciales.

La vibración en 3355 cm^{-1} y su contribución alrededor de 1632 cm^{-1} corresponde a los grupos aminos y/o iminos (N-H) de la estructura de PAY. Esta absorción tiene un intervalo ancho de longitud de onda ya que ambos monómeros contienen grupos aminos e iminos. El pico en 2933 cm^{-1} corresponde a la vibración asimétrica alifática de los grupos $\text{sp}^3\text{ CH}^3$ y $\text{sp}^3\text{ CH}^2$ [29], indican la existencia de grupos alquilo, que se pueden originar por el rompimiento de anillos de pirrol y de anilina. En 1632 cm^{-1} el pico es ancho porque incluye la contribución de la vibración de grupos imina C=N y de los alquenos C=C.

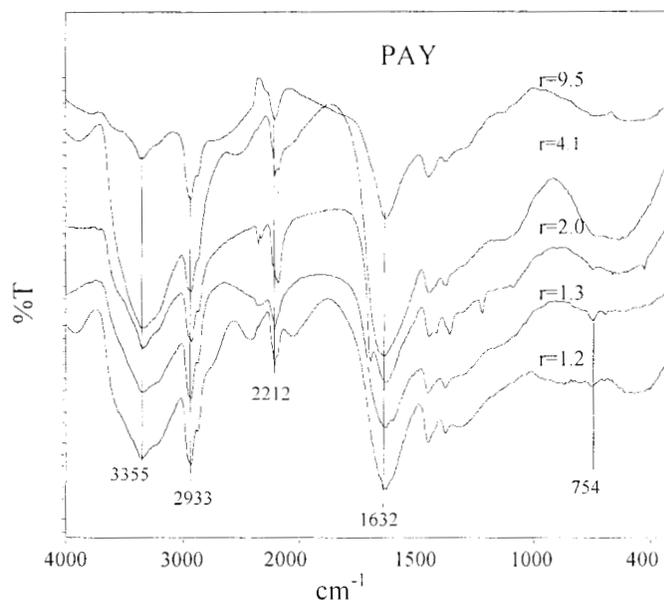


Figura 4.11 –Espectro IR de PAY a diferentes razones de masa.

En la región entre $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ existen dos diferentes absorciones en el espectro. Los copolímeros con $r > 1.5$ presentan una banda amplia característica de PPy polimerizado por plasma. [15] Esto indica que el pirrol esta dominando la estructura del copolímero. Esta banda de absorción es menos intensa en las películas con $r \approx 1$, ya que la proporción de pirrol disminuye y la de anilina aumenta. La amplitud de la banda indica absorciones complejas, el ancho de la banda depende de la relación de masas, es más amplia cuando $r > 1.5$. Los polímeros con aproximadamente la misma cantidad de monómeros $r \approx 1$, tienen una absorción poco definida en 754 cm^{-1} y una banda de absorción amplia alrededor de 3368 cm^{-1} .

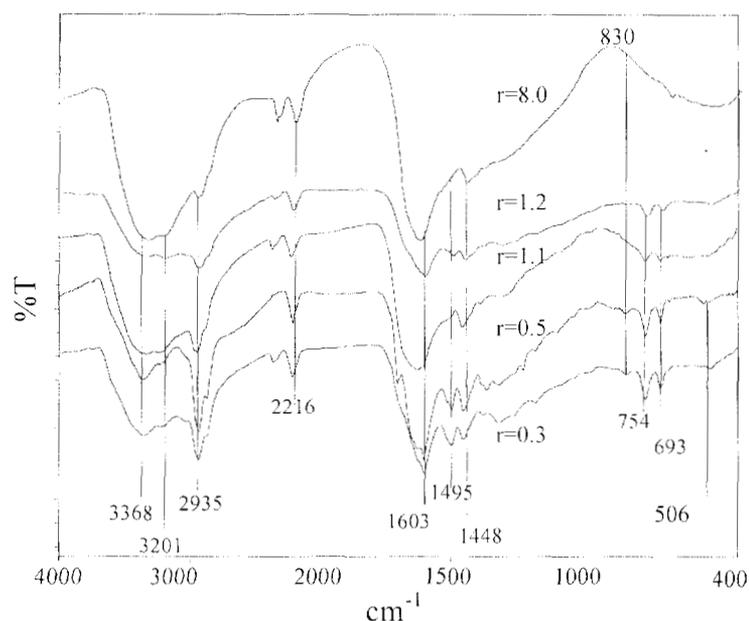


Figura 4.12 – Espectro FT-IR de PAY/I a diferentes razones de masa.

En la Figura 4.12 se muestran los espectros típicos de PAY/I. Las películas del copolímero PAY/I con una gran cantidad de anilina, $r < 1$, presentan tres picos en 693 , 754 y 830 cm^{-1} . Estos picos son característicos de PAn/I polimerizada por plasma [13] y se pueden asignar a las di-substituciones en el anillo de benceno. Solamente los dos primeros picos están presentes en los polímeros con $r > 1$. Sin embargo, PAY/I con $r = 8.0$, no presenta estas absorciones indicando una mayor contribución de pirrol. El espectro muestra, con la excepción de esta última muestra, que la estructura de los copolímeros tienen la contribución de ambos monómeros.

Las Figuras 4.11 y 4.12 muestran que los espectros FTIR de PAY y PAY/I tienen diferencias en la absorción de 506 cm^{-1} que puede asignarse a la vibración del yodo y en 1495 cm^{-1} , una

indicación de que las respectivas estructuras son diferentes dependiendo de la razón de masas y de la contribución de los átomos de yodo.

4.2.3.3 *Análisis termogravimétrico*

La descomposición térmica de PAY se muestra en la Figura 4.13. Las películas de PAY pierden entre 3-7% de su masa inicial en un intervalo aproximado de temperatura de 30 a 150 °C. Esto se debe a la evaporación de humedad y solventes atrapados en la película. Después se presentan dos caídas importantes de masa. La primera inicia a 150 °C y finaliza alrededor de 450 °C y se puede asignar a la degradación térmica del entrecruzamiento de la cadena. En este intervalo de temperatura PAY pierde del 30 al 40% de su masa inicial. A 450 °C empieza la segunda pérdida de masa y continúa hasta 770 °C. Esta pérdida de masa se puede asociar con la descomposición de la parte lineal de las cadenas de los polímeros. La descomposición térmica es aproximadamente la misma para todas las muestras. No hay diferencia significativa cuando r se incrementa.

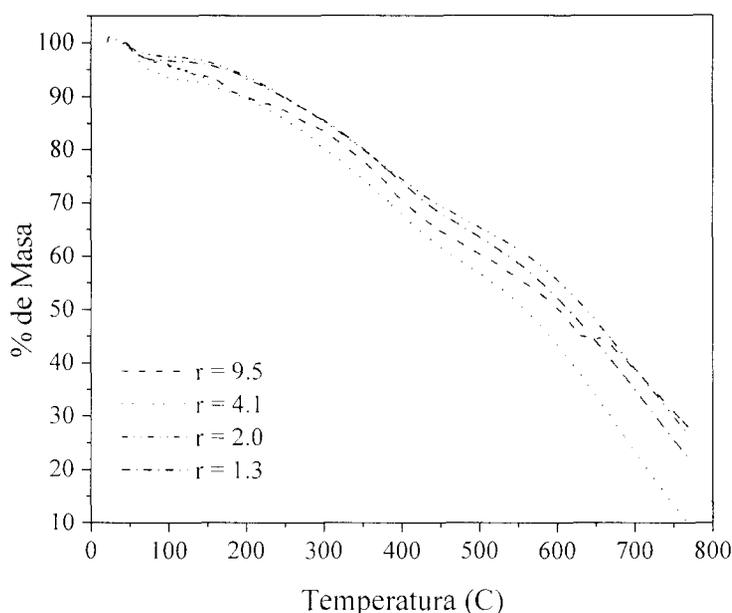


Figura 4.13. – Descomposición térmica de PAY.

En la Figura 4.14 se muestra la descomposición térmica de PAY/I, pierde del 0-4% de su masa inicial entre 25 y 150 °C debido a la evaporación de humedad y solventes atrapados en la muestra. Todas las muestras tienen dos importantes pérdidas de masa, la primera inicia aproximadamente a 150 °C y finaliza alrededor de 350 °C. Este porcentaje de pérdida de masa no está presente en

PAY y se puede asociar a la evaporación de átomos de yodo que no están fuertemente enlazados a la estructura. Como los átomos de yodo tienen un alto peso molecular dan lugar a que la masa caiga drásticamente en este intervalo de temperatura.

La siguiente caída de masa se localiza entre 450 y 750 °C con una pérdida de masa del 50 al 3% de la masa inicial. Indica que las estructuras complejas de las muestras, excepto la de $r=8.0$, se han degradado completamente. A 750 °C, los fragmentos restantes con gran porcentaje de pirrol continúan descomponiéndose. Este polímero tiene alta estabilidad térmica en el intervalo de temperatura empleado, ya que sufre una degradación térmica moderada, comparada con las otras curvas, y tiene aproximadamente la misma degradación que PPy/I sintetizado por plasma en los primeros 400 °C.

PAY y PAY/I también se degradaron térmicamente en una atmósfera de oxígeno con la misma rampa de calentamiento, ver Figura 4.15. Las trayectorias de descomposición térmica son muy semejantes a las mostradas anteriormente. Pero la pérdida total de masa ocurre aproximadamente 150 °C antes. Esto se debe a que el oxígeno promueve la combustión de las muestras. En estos termogramas es claro que los polímeros se degradan completamente a 650 °C. Los resultados indican que PAY/I es mucho más estable en atmósfera de nitrógeno que en oxígeno.

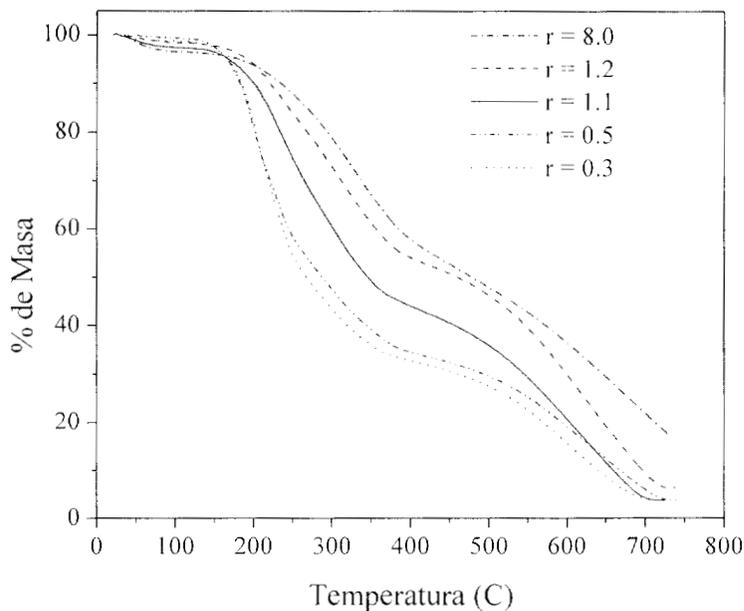


Figura 4.14 – Descomposición térmica de PAY/I en atmósfera de nitrógeno.

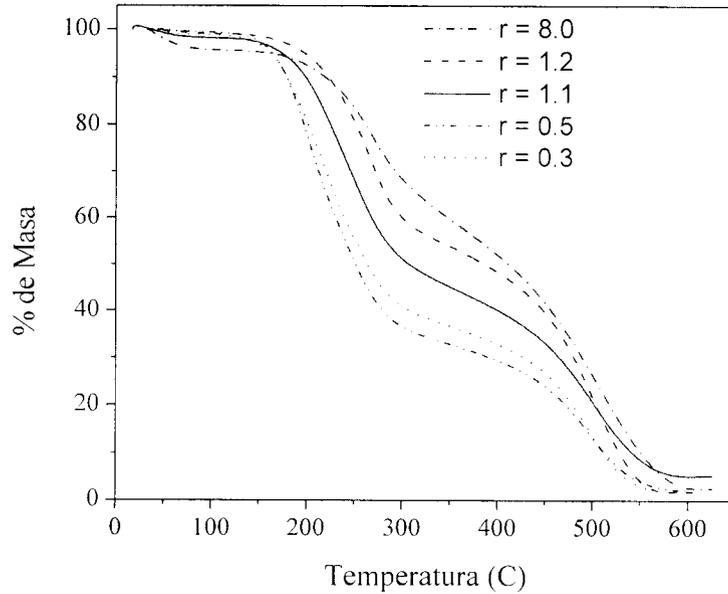


Figura 4.15 – Descomposición térmica de PAY/I en atmósfera de oxígeno.

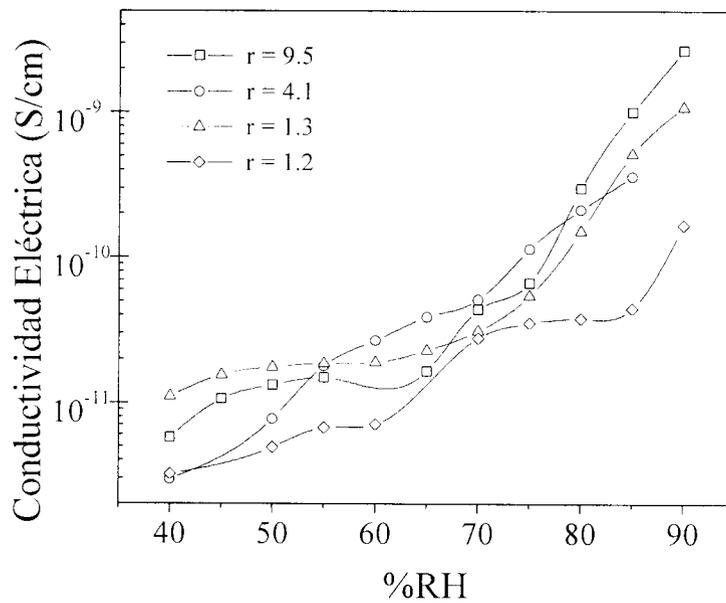


Figura 4.16 - Evolución de la conductividad eléctrica de PAY con HR.

4.2.3.4 Propiedades eléctricas

La Figura 4.16 presenta la conductividad eléctrica contra la humedad relativa de las películas de PAY. La Figura muestra que la conductividad de PAY varía entre 10^{-12} - 10^{-9} S/cm. El comportamiento de la conductividad en PAY es aproximadamente lineal con HR, en donde la razón de masas no es importante para la conductividad eléctrica. Sin embargo, la presencia de

agua en la estructura del copolímero incrementa significativamente la conductividad eléctrica. Este efecto no se debe a la conductividad intrínseca del copolímero, sino a la contribución de las moléculas de agua en el transporte de cargas.

La conductividad eléctrica de las películas de PAY/I se muestra en la Figura 4.17. La conductividad eléctrica varía entre 10^{-9} - 10^{-3} S/cm entre 15-92% de HR. Como en el caso de PAY, la razón de masas no tiene influencia significativa sobre la conductividad eléctrica. Se pueden observar dos regiones de conductividad. La primera región localizada a 10^{-9} S/cm y HR menor del 70%. En esta región la conductividad es aproximadamente constante, indicando que la humedad no influye sobre el mecanismo de conducción. La segunda región comprende conductividades entre 10^{-9} - 10^{-3} S/cm para HR entre 70 y 92%. En esta región, ocurre un incremento de seis ordenes de magnitud en la conductividad. Nótese que este incremento ocurre a una gran concentración de agua. Este mismo comportamiento también se aprecia en PAn/I y PPy/I, y puede ser originado por la adición de átomos de yodo al copolímero.

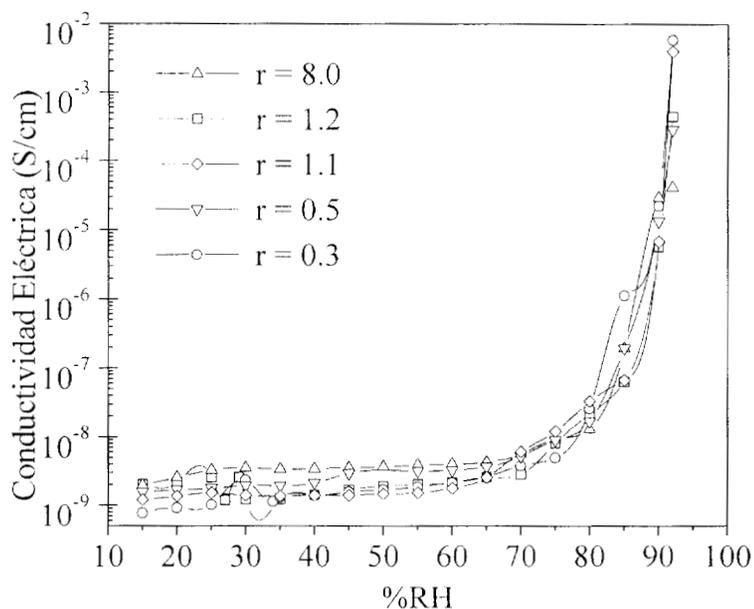


Figura 4.17- Evolución de la conductividad eléctrica de PAY/I como función de HR.

En la Figura 4.18 se muestra una comparación de la conductividad eléctrica de PAn/I, PPy/I y PAY/I. La conductividad de PAY/I a 92% de HR es 10^{-3} S/cm. La conductividad de PAn/I y PPy/I, a las mismas condiciones de síntesis, tiene aproximadamente el mismo orden de magnitud. La gráfica muestra que a HR menor del 70%, PAY/I tiene una mejor conductividad eléctrica que

PAn/I y PPy/I. La combinación aleatoria de ambos monómeros en la estructura del copolímero resulta en mejores condiciones para el movimiento intrínseco de electrones en la red polimérica. A HR mayor del 70%, la conductividad esta acotada por las curvas correspondientes a PAn/I y PPy/I, indicando que ambos polímeros contribuyen a las propiedades finales del material. Este comportamiento sugiere que las propiedades de ambos polímeros se combinaron para formar un nuevo material con características propias. La influencia del yodo en este material es significativa y sitúa al copolímero en la región de los semiconductores.

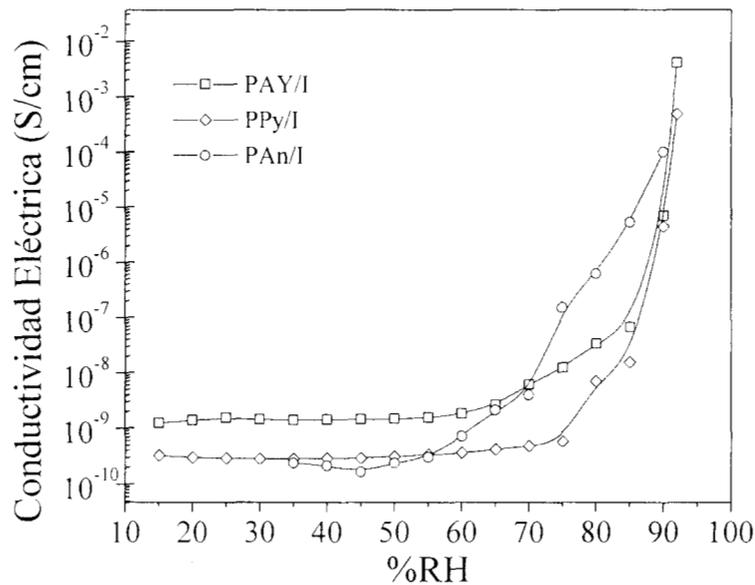


Figura 4.18 – Conductividad Eléctrica de PPy/I, PAn/I y PAY/I.

4.2.3.5 Análisis Morfológico

La Figura 4.19 presenta una fotografía con una amplificación de 300X de PAY/I a tiempo de síntesis de 120 min. La apariencia macroscópica que se muestra en esta fotografía es la misma para todas las películas. La morfología es de textura arrugada debido al efecto del solvente sobre la película cuando está fue separada del substrato.

Las siguientes Figuras 4.20-4.22, muestran microfotografías de PAY/I con $r=1.2$, 0.5 y 1.1 , respectivamente. La amplificación de estas Figuras es de 10000X. En la Figura 4.20 se puede ver la formación de pequeños aglomerados de aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$ de diámetro. Hay una zona donde la concentración es intensa con distribución uniforme. La Figura 4.21 muestra una distribución más homogénea de estos aglomerados. Su tamaño promedio es de $0.2 \mu\text{m}$ de

diámetro. La micrografía para 300 min muestra que el fondo de la película es liso y sobre ella hay la formación de pequeños cúmulos de material de $0.4\ \mu\text{m}$ de diámetro distribuidas de forma regular. La historia de estas micrografías sugiere que el crecimiento de las películas ocurre por medio de aglomerados y conforme el tiempo de reacción se incrementa, ocurre una mayor cantidad de estos. El análisis elemental muestra que los aglomerados no tienen composición diferente al resto de la película. Los elementos que conforman el copolímero están distribuidos de manera homogénea en toda la película.



Figura 4.19 – Aspecto macroscópico de PAY/I.

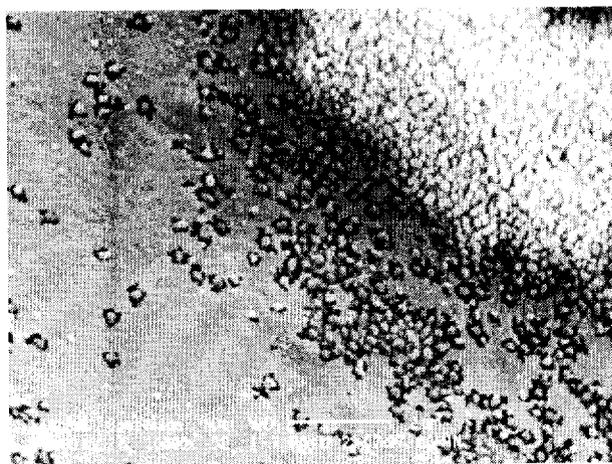


Figura 4.20 – Micrografía de PAY/I a $r=1.2$ y amplificación de 10000X.

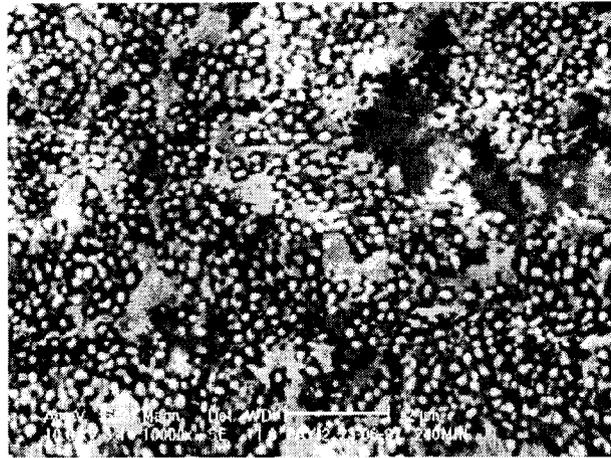


Figura 4.21 – Micrografía de PAY/I a $r=0.5$ y amplificación de 10000X.

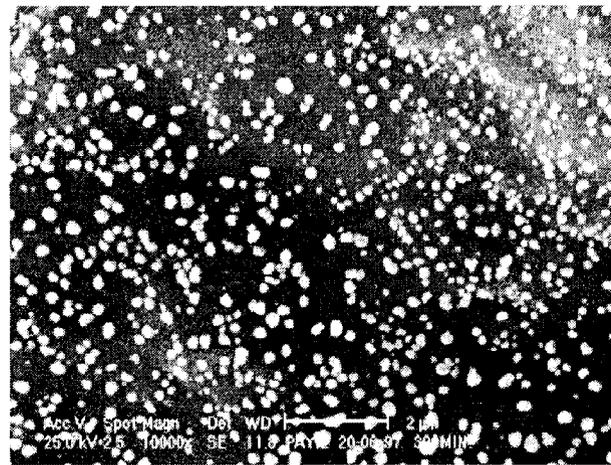


Figura 4.22 – Micrografía de PAY/I a $r=1.1$ y amplificación de 10000X.

4.2.3.6 *Análisis Elemental*

El análisis elemental de PAY y PAY/I se obtuvo por medio de espectroscopia dispersiva de rayos-X (EDS) y se muestra en las Figuras 4.23 y 4.24, respectivamente. El análisis se hizo sobre la superficie de la película. Las relaciones atómicas C/N y C/O de PAY se muestran en la Figura 4.23. La relación C/N tiende a incrementarse con el tiempo de reacción. Esto indica una disminución en la cantidad de N presente. La cantidad de N encontrada en estas películas es del mismo orden que la relación C/N reportada por Hernández [10] y X. Gong. [12] La relación C:N de los monómeros es 4:1 para el pirrol y 6:1 para la anilina. Una distribución aleatoria de estos monómeros no da una relación C:N ideal, pero si la relación fuera ideal, sería de 10:2. La Figura 4.23 muestra que esta relación no es ideal, conforme mayor es el tiempo de reacción, hay menor

cantidad de N presente indicando un menor rompimiento de anillos aromáticos. Esto ocasiona también un menor entrecruzamiento y además un aumento en la conductividad del material.

El análisis también muestra que hay una cantidad considerable de oxígeno que se pudo haber incorporado a la estructura del material de dos formas. Primero, el reactor opera a presiones típicas de 4×10^{-2} Torr y parte del oxígeno residual puede reaccionar con los radicales que se forman durante la descarga de resplandor y quedar en la estructura al mismo tiempo que va creciendo la película. La segunda forma por la cual el oxígeno se puede incorporar es la exposición del polímero a la atmósfera inmediatamente después de terminada la reacción. Cuando la reacción termina existe una cantidad considerable de radicales que no han reaccionado, entonces estos radicales pueden reaccionar con el oxígeno del medio ambiente o con la humedad. Esta oxidación superficial afecta de manera considerable a la conductividad eléctrica.

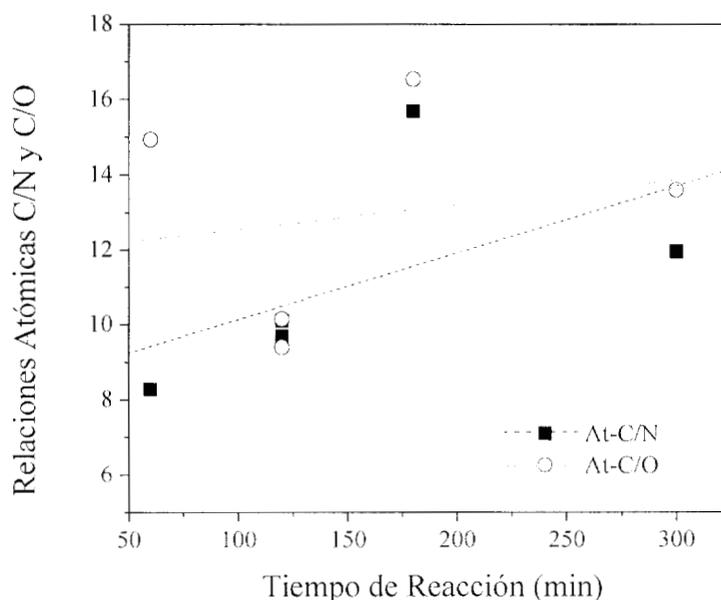


Figura 4.23 – Relaciones atómicas C/N y C/O de PAY.

La Figura 4.24 muestra las relaciones atómicas C/N, C/O y C/I de PAY/I. La relación C/N permanece aproximadamente constante, alrededor de 7.5, ligeramente alejada de la relación ideal. Indica menor rompimiento de anillos, lo que ocasiona que el copolímero sea menos ramificado. La relación C/O es comparativamente más grande que en PAY, indicando una considerable disminución en la cantidad de oxígeno presente en la estructura de PAY/I. Esta disminución de oxígeno puede deberse al tratamiento superficial con yodo dado al polímero al final de la

reacción. La relación C/I muestra que la cantidad de yodo se incrementa con el tiempo de reacción.

En general para estos copolímeros dopados hay tres factores involucrados en el aumento de la conductividad eléctrica. Primero, la relación C/N permanece aproximadamente constante, segundo, C/O muestra una considerable disminución del contenido de oxígeno y tercero hay un incremento en la cantidad de yodo presente.

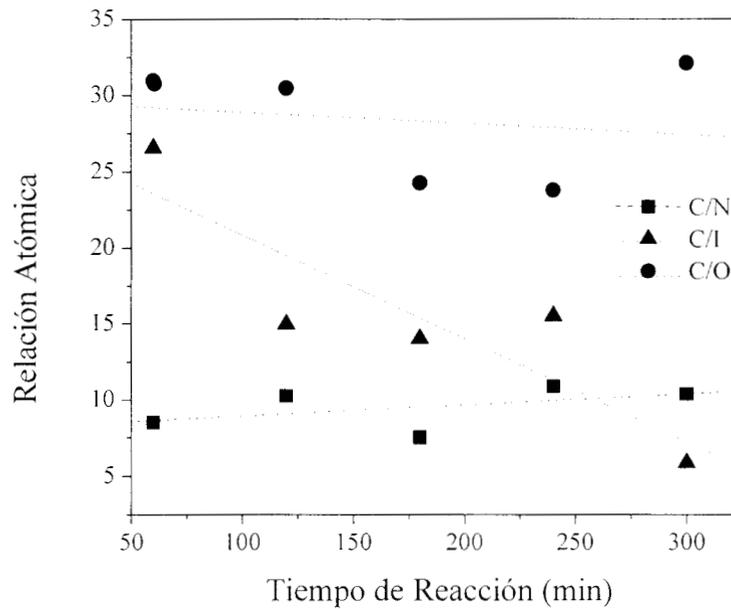


Figura 4.24 – Relaciones atómicas C/N, C/I y C/O de PAYI.



Capítulo V

*Modificación de las
propiedades Superficiales
de fibras de Celulosa por
medio de Poliestireno*



5.1 Introducción

Como se indico en el capítulo I, la polimerización por plasma ha sido reconocida como un nuevo proceso para la preparación de películas delgadas funcionales, con propiedades deseables de diferentes monómeros orgánicos. Estas películas pueden ser químicamente inertes, mecánicamente resistentes, térmicamente estables y tienen una amplia variedad de aplicaciones en el recubrimiento y modificación de propiedades superficiales. Esta tecnología está encaminada hacia el desarrollo de materiales compuestos. La importancia del tratamiento con plasma es que puede proporcionar una mejor adhesión entre dos materiales. [19]

En este capítulo se estudia la modificación superficial de fibras de celulosa por medio de una película delgada de poliestireno depositada sobre la fibra. La motivación del estudio es lograr buena compatibilidad en la interfase matriz polimérica-refuerzo fibroso, mediante la modificación superficial de la fibra o bien por reacción de los grupos funcionales creados cuando la fibra es sometida a la descarga de resplandor. Se busca incrementar la funcionalidad de la fibra para modificar sus propiedades mecánicas. El objetivo es observar como se modifica la adhesividad entre ambos materiales. La película de poliestireno sintetizada por plasma se caracterizó por medio de difracción de rayos-X, FT-IR y análisis termogravimétrico. El material compuesto se sometió a pruebas de micro mecánica para estudiar como se modifica su resistencia interfacial.

El estudio de micro-mecánica de las fibras de celulosa, se esta realizando en conjunto con el Centro de Investigaciones Científicas de Yucatán. Los resultados finales de esta caracterización de dan en la referencia [62], en este trabajo sólo se muestran lo resultados del módulo elástico y resistencia cortante interfacial de las fibras tratadas con plasma.

5.2 Experimental

El arreglo experimental es similar al mostrado en la Figura 4.9 (a). La descarga se llevó a cabo sin gas portador, a una frecuencia de operación de 13.5 MHz, potencia promedio de 12 W, presión de 4×10^{-2} Torr y temperatura interna del reactor de 90 °C. El estireno se introdujo a la cámara de descarga por uno de los accesos. El tratamiento consiste en colocar la fibra dentro del reactor de polimerización donde reacciona el monómero que se desea adherir a la fibra. Las partículas energéticas producto del plasma generan sitios de activación sobre la superficie de la fibra. Además rompen enlaces superficiales, con la finalidad de que algunas moléculas del monómero

reaccionen y formen una mejor unión con la superficie de las fibras. La hipótesis fundamental del tratamiento por plasma es que los radicales libres generados sobre la superficie de la fibra de refuerzo pueden formar enlaces covalentes a través de la interfase fibra-matriz. [16]

Se hizo dos tipos de tratamiento a las fibras, descarga pulsada y descarga continua. En descarga pulsada, se activa el reactor de plasma durante 30 segundos y se apaga durante 10 minutos, en estos 10 minutos la cámara de descarga se inunda con poliestireno para tratar de evitar la oxidación superficial, hasta completar el tiempo total de la descarga pulsada. Los tiempos de descarga en esta modalidad fueron 2 min, 4 min, 6 min y 1 hora. En la forma continua el reactor permanece activo durante el tiempo del tratamiento. Los tiempos de tratamiento en esta modalidad fueron 2 min, 4 min y 6 min. Al final de ambos tratamientos las fibras se dejaron en una atmósfera de estireno por 2 horas.

5.3 Caracterización

5.3.1 Rayos-X

En la Figura 5.1 se presenta el patrón de dispersión de rayos-X del poliestireno sintetizado por plasma. La mayor parte de la dispersión corresponde a la parte amorfa del polímero donde se pueden identificar dos señales de picos cristalinos. La primera señal está situada en $2\theta=12.05^\circ$ y la segunda en $2\theta=18.72^\circ$. Estas señales indican que las cadenas del polímero se están acomodando de forma ordenada en algunas regiones. La aparición de estos picos indica que el poliestireno presenta un cierto grado de cristalinidad.

5.3.2 Espectro FT-IR

La Figura 5.2 muestra el espectro infrarrojo de películas de poliestireno sintetizado por plasma. El espectro muestra los picos característicos del poliestireno sintetizado por métodos químicos como son 700 cm^{-1} , 756 cm^{-1} , 3026 cm^{-1} , 2954 cm^{-1} y los situados en la región de 1370 cm^{-1} a 1620 cm^{-1} . Los picos en 700 cm^{-1} , 1029 cm^{-1} y 3025 cm^{-1} pueden ser indicios de la reticulación del polímero. Los picos en 750 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} indican la presencia de grupos metilenos. Centrada en 1712 cm^{-1} se encuentra una banda compleja de absorciones, la señal corresponde principalmente a los aldehídos y cetonas aromáticas. Esta banda compleja de absorciones no se encuentra en el poliestireno convencional, e indica la incorporación de oxígeno en el polímero.

Este oxígeno puede provenir de dos fuentes, primero el reactor opera a presiones del orden de 10^{-2} Torr por lo que hay átomos de oxígeno disponibles para reaccionar con los iones de estireno formados durante la descarga. La segunda fuente de oxígeno proviene del ambiente, cuando la reacción de polimerización termina, el reactor se abre a las condiciones ambientales y una gran cantidad de radicales que aún están activos sobre la superficie del polímero reaccionan con el oxígeno de la atmósfera.

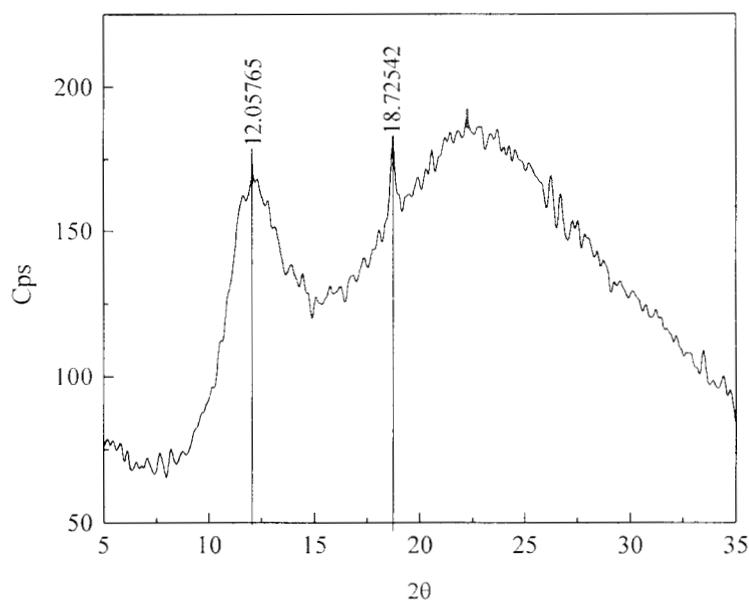


Figura 5.1- Espectro de rayos-X de poliestireno por plasma.

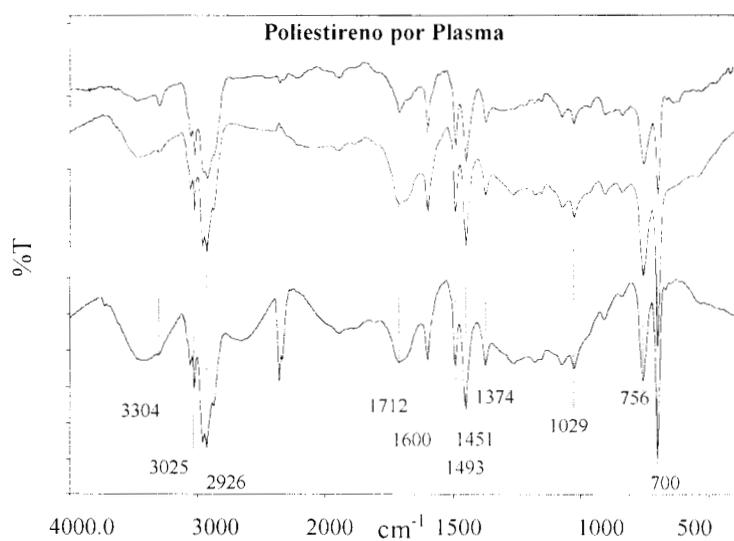


Figura 5.2 - Espectro IR del poliestireno sintetizado por plasma.

5.3.3 Análisis Termogravimétrico (TGA).

La Figura 5.3 presenta el análisis termogravimétrico del poliestireno sintetizado por plasma. Las películas prácticamente no presentan absorción de agua ni del solvente utilizado para separar la muestra del sustrato. Hasta 120 °C aproximadamente presentan una región plana sin pérdida de masa. Después, tiene una caída moderada de masa hasta 300 °C, donde pierde 18% de su masa inicial. Después de esta temperatura sufre una pronunciada caída de 60% de su masa inicial, esta pérdida finaliza en 500 °C. Después de este punto sólo quedan algunos fragmentos de las cadenas de polímero en la zona de calentamiento.

En comparación con la curva de descomposición térmica del poliestireno sintetizado por métodos químicos, las muestras tienen menor estabilidad térmica. Mientras que el poliestireno químico se empieza a degradar hasta 320 °C, las muestra se descomponen a una temperatura mucho menor. Esto es también una indicación de que el poliestireno sintetizado por plasma es un poco entrecruzado y primero se descomponen las partes complejas o entrecruzadas de las cadenas y al final las partes lineales.

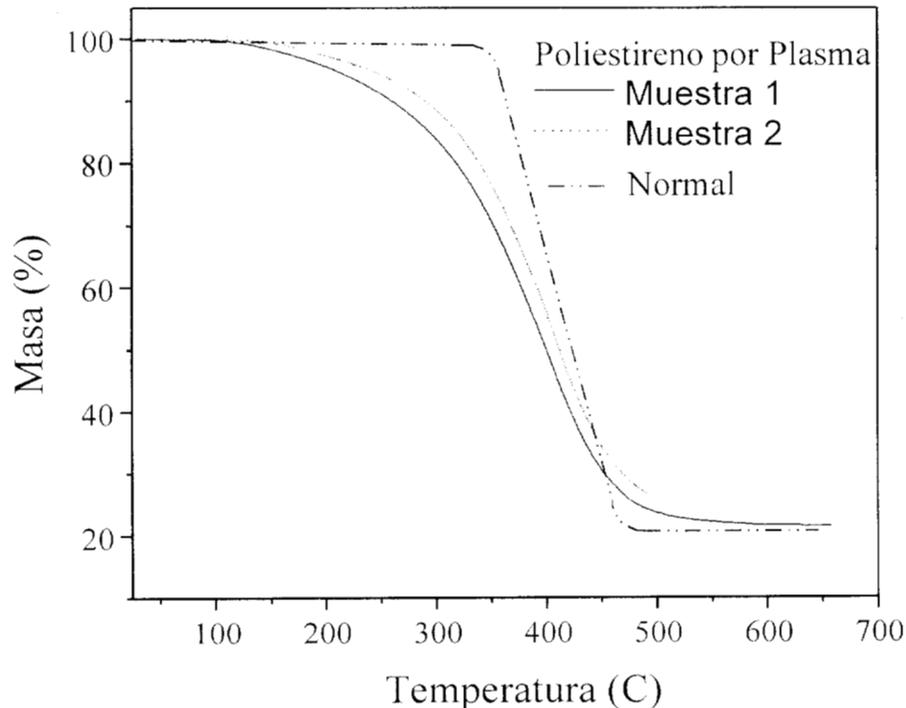


Figura 5.3 - Análisis térmico del poliestireno.

5.3.4 Morfología

Las Figuras 5.4 y 5.5 muestran películas de poliestireno a ampliaciones de 500X y 10000X, respectivamente. En la escala macroscópica, Figura 5.4, la morfología tiene una formación por capas dando la apariencia de hojuelas apiñadas unas sobre otras, pero no acomodadas de forma continua, con diferentes niveles de profundidad entre las hojuelas. Este tipo de crecimiento es característico de las películas delgadas formadas por medio de descargas de resplandor.



Figura 5.4 – Micrografía de poliestireno a ampliación de 500X.



Figura 5.5 - Micrografía de poliestireno a ampliación de 10000X.

En la Figura 5.5 se observa el aspecto microscópico de la película de poliestireno, tiene superficie lisa, con algunas protuberancias en forma de cordilleras montañosas, producto posiblemente de la influencia del solvente cuando la película se separó del sustrato. Presenta la formación de pequeños agujeros de tamaño aproximado de 0.25 µm.

5.3.5 Pruebas micro-mecánicas.

La Figura 5.6 muestra el módulo elástico de las fibras sometidas a los tratamientos con plasma. [62] Los resultados indican que existe una tendencia a incrementar el módulo elástico de todas las fibras tratadas, con respecto a la fibra sin tratamiento. El plasma provoca que las fibras se vuelven más rígidas. Se puede observar que esos incrementos van desde casi el 23 % como se presenta en las fibras D (descarga continua, 6 min.) hasta el 43 % de las fibras C (descarga continua, 4 min.). La Figura 5.6 ilustra el incremento del módulo elástico y también muestra que existe una variación que puede ser causada por los tratamientos aplicados.

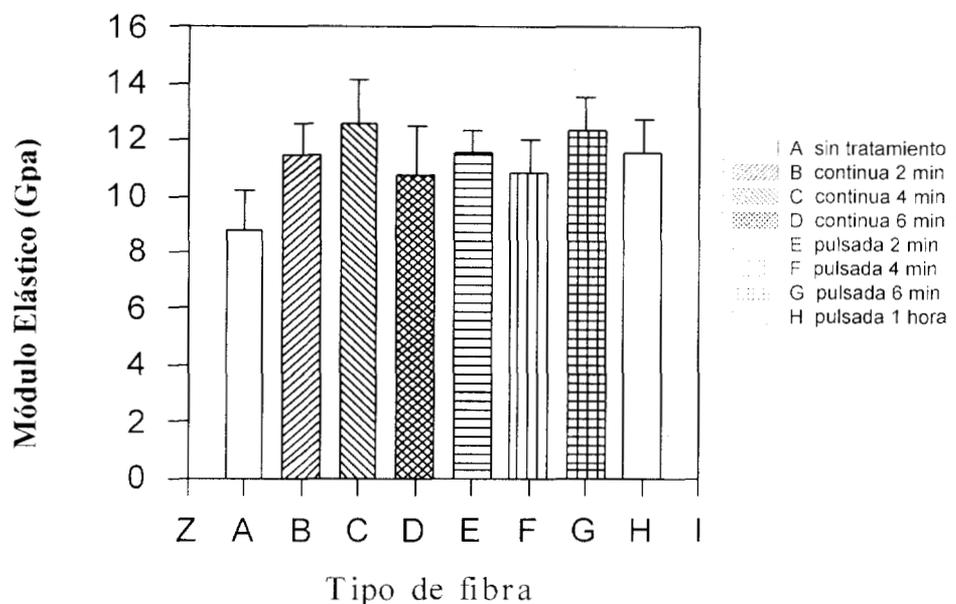


Figura 5.6 Comportamiento del Módulo elástico.

En la Tabla 5.1 se muestran los resultados del esfuerzo cortante interfacial promedio obtenido de las pruebas de micro-gota para cada tipo de tratamiento aplicado a las fibras. Los valores de la resistencia interfacial son los valores de carga máxima registrada en el momento de producirse la falla en la interfase, antes de desprenderse la fibra de la matriz.

En descarga continua, los resultados de la prueba indican que las fibras aumentaron su resistencia interfacial, se puede notar que conforme se incrementa el tiempo de exposición, van disminuyendo dichas mejoras en la resistencia interfacial con respecto a la fibra sin tratamiento. Esto significa que al ir aumentando el tiempo del tratamiento, la superficie se modifica tanto que

incluso se puede degradar por lo que la adherencia en la interfase simplemente no se mejora con respecto a la fibra sin tratar.

En descarga pulsada, se también se incrementa la resistencia interfacial con respecto a la fibra sin tratamiento, de manera similar a las fibras tratadas con descarga continua, conforme aumenta el tiempo de exposición, la resistencia interfacial va disminuyendo.

Tabla 5.1 Resistencia cortante interfacial

Fibras de celulosa		Tipo	Resistencia Interfacial τ (MPa)	Δ %
sin tratamiento		A	7.015 \pm 2.05	~
Plasma Descarga <i>Continua</i>	2 min.	B	10.642 \pm 2.12	51.71 \uparrow
	4 min.	C	9.939 \pm 1.76	41.68 \uparrow
	6 min.	D	9.170 \pm 1.61	30.72 \uparrow
Plasma Descarga <i>Pulsada</i>	2 min.	E	11.894 \pm 2.41	69.54 \uparrow
	4 min.	F	10.137 \pm 2.53	44.50 \uparrow
	6 min.	G	9.785 \pm 2.11	39.50 \uparrow
	1 hora	H	7.792 \pm 1.57	11.08 \uparrow

Los resultado que se muestran en la Tabla 5.1 indican en general que la adhesión en la interfase de la fibra-matriz aumenta con los dos tipos de tratamiento, los mejores resultados para ambos tratamientos son los de menor tiempo de exposición al plasma. La tendencia indica que a tiempos de exposición largos, se modifica la superficie de la fibra e incluso puede sufrir degradación debido al constante bombardeo de partículas energéticas.



Capítulo VI

Conclusiones



Siguiendo las tres líneas de investigación planteadas al inicio del trabajo, las conclusiones son las siguientes:

Primer línea de investigación.

En la primera línea de investigación se determinó experimentalmente la energía electrónica, el potencial del plasma y la densidad de electrones por medio de una sonda de Langmuir inmersa en el plasma. Los electrones tienen diferente energía dependiendo de la zona en donde se encuentren dentro del reactor. La zona de más alta energía está en las cercanías del electrodo radio-frecuencia. La zona de más baja energía se encuentra en el electrodo aterrizado. La energía de los electrones tiene una influencia significativa sobre las reacciones químicas que se desarrollan dentro del plasma lo cual repercute en la estructura, morfología y propiedades físicas de los materiales poliméricos.

Complementando este trabajo experimental, utilizando el programa Siglo-RF se obtuvo de manera simulada la temperatura electrónica y la densidad de portadores de carga del plasma. Los valores de temperatura electrónica simulada son inferiores a los obtenidos de forma experimental. Los experimentales provienen de un método gráfico por lo que su incertidumbre puede ser grande, sin embargo siguen la misma tendencia que la temperatura electrónica obtenida por simulación. La densidad de electrones obtenida del experimento tiene la tendencia a ser una gaussiana, como la obtenida de los datos de simulación.

En el contexto de la segunda línea de investigación se tienen las siguientes conclusiones.

La curva característica V-I de los polímeros PAn/I y PPy/I al aplicarles una diferencia de potencial, se comporta esencialmente como la ley de Ohm. Este comportamiento es una indicación que el transporte de carga se está llevando a cabo por medio de electrones sin importar el contenido de humedad presente en el ambiente de trabajo del polímero.

El estudio de la conductividad eléctrica de ambos polímeros durante el ciclo de calentamiento, indica que durante la etapa de calentamiento, los polímeros con mayor contenido de humedad no tienen el comportamiento lineal que predice el modelo de Arrhenius debido a que el agua interactúa con las cadenas del polímero modificando la estructura y el transporte de cargas. Durante el enfriamiento, las gráficas de conductividad en función del inverso de la temperatura, muestran un comportamiento lineal tipo Arrhenius. En PPy/I la energía de activación tiene un valor promedio de 1.1 ± 0.1 eV con un margen de error del 10 por ciento. PAn/I presenta diferentes energías de activación que

dependen del tiempo de reacción y evolucionan de 0.5 eV a 1.2 eV debido posiblemente a cambios estructurales y conformacionales de la red polimérica. Estos cambios estructurales se ven reflejados en el espectro de difracción de rayos-X, en el ciclo de calentamiento PAn/I sufre modificaciones en su estructura, mientras que PPy/I permanece sin cambios. Rayos-X indica que durante la etapa de enfriamiento el comportamiento de la conductividad eléctrica se debe exclusivamente a las características del material. Todos los valores de la energía de activación están por debajo de 2 eV lo cual clasifica a los materiales estudiados entre los semiconductores.

Por otra parte, y aun dentro de esta línea de investigación, se realizó la síntesis por plasma del polímero bi-capa PAn/I-PPy/I. La técnica permite controlar de manera simple el espesor de cada capa, dando la posibilidad de tener películas delgadas de diferente material con unión química en su interfase. La técnica de síntesis es capaz de incorporar hasta un 53% en peso de yodo. Esta cantidad de yodo hace que la película tenga mejores propiedades eléctricas. La caracterización por medio de espectroscopia IR de *I's-PAY/I* indica que existen sustituciones en el anillo de benceno de la polianilina. Mientras que la degradación térmica indica que las películas con PAn tienen menor estabilidad térmica, PAn tiende a liberar a menor temperatura los átomos de yodo que están dopando las cadenas. Las fotografías de SEM muestran que en la escala macroscópica las películas crecen por medio de gránulos de 2 a 4 μm de diámetro diseminados sobre toda la superficie. En la escala microscópica estos gránulos a su vez están formados de pequeños núcleos de aproximadamente 0.1 μm de diámetro.

El polímero *I's-PAY/I* también se sometió al ciclo de calentamiento. Durante todo el ciclo, la conductividad eléctrica tiene el comportamiento lineal que predice la ecuación de Arrhenius con una energía de activación de 0.38 eV para la fase de calentamiento y de 0.46 eV para la fase de enfriamiento. En comparación con sus respectivos homopolímeros, la combinación por capas reduce la energía de activación para la conducción hasta en un 50%. Además durante el calentamiento se forman nuevas redes cristalinas estables lo que permite un mejor movimiento de los portadores de carga.

Dentro del estudio de polímeros conductores, se obtuvo una película delgada del copolímero aleatorio polianilina-polipirrol sin dopar y dopado *in situ* con yodo. Este estudio habrá algunas perspectivas en la copolimerización de diferentes monómeros

orgánicos, libres de agentes químicos externos a la reacción de polimerización y con una amplia variedad de propiedades físicas y químicas. Los copolímeros obtenidos se caracterizaron en función de la razón de masas de los monómeros, se encontró que la razón de masas es importante porque influye en la evolución estructural y las características físicas del copolímero. Esta razón de masas tiene poca influencia sobre la conductividad eléctrica y la morfología del material. Por otra parte, la conductividad eléctrica de los copolímeros se estudio en función de la humedad relativa. PAY tiene una conductividad eléctrica de 10^{-12} a 10^{-9} S/cm, mientras que PAY/I presenta conductividades de 10^{-9} - 10^{-3} S/cm con dos mecanismos de conducción electrónica. El primero, domina hasta una humedad relativa menor del 70% y el segundo que se activa a humedades mayores del 72%, debido posiblemente a la interacción de las moléculas de agua con las cadenas del copolímero. El estudio de la estructura del material hecha por FT-IR, revela la presencia de dos anillos aromáticos, anilina y pirrol, en la estructura del copolímero. Muestra la presencia de metilos y metilenos que indican la posible ruptura de anillos. En las películas con alto contenido de polianilina se aprecian las posibles di-sustituciones *orto*, *meta* y *para* en el anillo de benceno, en las muestras con alto contenido de pirrol estas vibraciones no se presentan o están poco definidas.

La descomposición térmica de PAY indica que su degradación es diferente a la de los homopolímeros PPy/I y PAn/I. El copolímero PAY/I tiene menor estabilidad térmica que PAY a baja temperatura debido a que el yodo se evapora más fácilmente que las partes lineales de las cadenas del copolímero. Las fotografías de PAY/I exponen que a escala microscópica el crecimiento de las películas es por medio de aglomerados que se distribuyen de forma homogénea sobre la superficie de la película. El análisis elemental señala que todos los elementos que constituyen las películas se encuentran distribuidos uniformemente sobre la superficie. La distribución de los puntos en las relaciones atómicas C/N, C/O y C/I muestran que los resultados tienen una gran discrepancia y que el error experimental es muy grande. Esto es atribuible a que la técnica no es muy exacta y que el análisis se hace sobre la superficie de la película, sin embargo da una idea del valor real de las relaciones mencionadas.

Finalmente, en la aplicación de la técnica de polimerización sobre fibras de celulosa se tienen las siguientes conclusiones. El espectro IR del poliestireno sintetizado por plasma

muestra que puede existir reticulación en el polímero. TGA indica que es menos estable que el poliestireno sintetizado por las técnicas estándares y confirma la reticulación del material. Las pruebas de micro-mecánica indican que el módulo elástico de las fibras aumenta en los dos tipos de tratamiento. Los valores más altos del módulo elástico se obtienen a 2 min de reacción en forma pulsada y continua. A un tiempo de 2 minutos de descarga pulsada o continua la resistencia interfacial entre la fibra y la matriz polimérica tiene su máximo valor, a tiempos de exposición mayores la resistencia empieza a disminuir aunque aún es mayor con relación a la fibra sin tratamiento. A tiempos de exposición grandes, la fibra puede sufrir una seria degradación debido al constante bombardeo de las partículas energéticas sobre su superficie.

Perspectivas:

La tendencia global en polímeros semiconductores nos lleva a realizar síntesis que se orienten a la formación de materiales compuestos y a la copolimerización. Por medio de esta técnica se ha mostrado que es relativamente sencillo llevar a cabo la copolimerización y el dopado, la técnica permite incorporar hasta el 50% en peso de dopante en la estructura del polímero. El siguiente paso es ver si la técnica nos permite incorporar elementos metálicos a la red polimérica para sintetizar materiales compuestos metal-polímero semiconductor.

Tratando de englobar el objetivo general del laboratorio de polímeros de la UAM-Iztapalapa, sería deseable trabajar con membranas comerciales y recubrirlas con un polímero semiconductor para posibles usos como membranas para separación de gases y como sensores tanto de humedad como de gases.

El trabajo de la modificación superficial de las fibras de celulosa aún no está terminado, continuando esta línea de investigación es deseable para un futuro próximo, hacer nuevos experimentos encaminados a lograr una mejor adhesión entre la matriz y la fibra. Este tipo de estudios se puede extender a diferentes fibras naturales. Esto lleva a continuar la colaboración con el C.I.C.Y. para la mejor caracterización de las propiedades mecánicas de estos materiales compuestos.

También se pueden aplicar los resultados del tratamiento superficial a la modificación de la superficie de diferentes polímeros sintetizados tradicionalmente cuando son sometidos a un ambiente de plasma.

A corto tiempo, se piensa abrir una nueva línea de investigación encaminada al estudio de la degradación por plasma de diferentes polímeros. Se iniciarán estos trabajos tratando de degradar policarbonatos.

El trabajo efectuado durante la simulación no está concluido, hay que continuar atacando el problema de la simulación. Hasta este momento se tiene un algoritmo para determinar la función de distribución de energía de las partículas cargadas. Hay que implementar este algoritmo en el lenguaje de FORTRAN.

BIBLIOGRAFÍA



- 1- Hrach R., Hrachová V., *Vaccum*, 43 1992, 637-639.
- 2- Lawrence J. Overzet, Hopkins B., *J. Appl. Phys.* 74, 1993, 4323-4330.
- 3- L. H. C. Mattoso, L. F. Malmonge, R. Gregório Jr; *J. Pol. Sci. Polym. Phys. Ed.* 1999 1219-1224.
- 4- P. K. Khare, J. K. Upadhyay, Ashish Verma, Sunil K. Paliwal; *Pol. Int. Ed.* 1998, 47, 145-151.
- 5- Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *Synth. Met. Ed.* 1990, 36, 139-182.
- 6- S. Sakkopoulos, E. Vitoratos, E. Dalas, *Synth. Met. Ed.* 1998, 92, 63-67.
- 7- H. K. Chaudhari, D. S. Kelkar; *Pol. Int. Ed.* 1997, 42, 380-384.
- 8- Mária Omastová, Juraj Pavlinec, Jurgen Pionteck, Frank Simon; *Pol. Int. Ed.* 1997, 43, 109-116.
- 9- M Omastová, S. Kosina, J. Piontek, A. Janke, J. Pavlinec, *Syn. Met. Ed.* 1996, 81, 49-57.
- 10- R. Hernández, A. F. Diaz, R. Waltman, J. Bargon, *J. Phys. Chem.* 88 (1994) 3333-3337.
- 11- F. Fally, J. Riga, IOP Publishing Ltd, London, 1992, 455
- 12- X. Gong, L. Dai, a. W. H. Mau, H. J. Griesser, *J. Pol. Sci: Part A: Poly. Chem.* 36 (1998) 633-643.
- 13- G. Cruz, J. Morales, M. M. Castillo Ortega, R. Olayo, *Syn. Met.* 88 (1997) 213-218.
- 14- J. Zhang, M. Z. W. T. S. Pu, Z. S. Tong, J. Q. Cao, *Thin. Solid Films*, 307 (1997) 14-20.
- 15- G. J. Cruz. J. Morales, R. Olayo, *Thin Solid Films* 342 (1999) 119-126.
- 16- H. Yasuda, *Plasma Polymerization*, Academic Press, (1995).
- 17- Herman V. ,Boening, *Plasma Science and Technology*, Cornell University Press, (1982).
- 18- H. Yasuda, M. O. Bumgarmer, H. C. Marsh, N. Morosoff, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14** , 195-224 (1976).
- 19- A. R. Westwood, *Eur. Polym. J.* **7** 363 (1971).
- 20- X. Gong, L. Dai, A. W. H. Mau, H. J. Griesser, *J. Pol. Sci. A*, 36 (1998) 633-643.
- 21- X. R. Zeng, T. M. Ko, *J. Pol. Sci. B*, 35 (1997) 1993-2001.
- 22- C. R. Bidhan, D. G. Maya, K. R. Jayanta, *Macromolecules*, 28 (1995) 1727-1732.
- 23- J. E. Pereira, D. L. A. de Faria, S. I. Córdoba, M. L. A. Temperini, preprint *Macromolecules*.
- 24- A. Boyle, J- F. Penneau, E. Genies, C. Riekel, *J. Pol. Sci. B, Pol. Phy. Ed.* 1992, 30, 265-274.
- 25- M.C. Hsieh, R. J. Farris, T. J. McCarthy, *Macromolecules*, 30 (1997) 8453-8458.
- 26- M. Ferreira, M. F. Rubner, *Macromolecules*, 28 (1995) 7107-7114.
- 27- J. Paloheimo, K. Laakso, H. Isotalo, H. Stubb, *Synth. Met.*, 68 (1995) 249-257.
- 28- V. C. Nguyen, K. Potje-Kamloth, *Thin Solid Films*, 338 (1999) 142-148.
- 29- Xing-Rong Zeng, Tze-Man Ko, *J. Pol. Sci. B*, 35 (1997) 1993-2001.

- 30- A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 84 (1997) 27-34.
- 31- F. Selampinar, U. Akbulut, L. Toppare, *Synth. Met.*, 84 (1997) 185-186.
- 32- Liston E. M. J. *Adhesion*, 30, 1989, 199-218.
- 33- D.J. Ball, *J. Appl. Phys.*, 43-7 (1976) 3047-3057.
- 34- E. Camps, R. Ondarza, G. Anguiano, *Rev. Mex. de Física*, 38-5 (1992) 825-835.
- 35- G. J. Cruz, Tesis de Doctorado, UAM-Iztapalapa, Nov. 1998.
- 36- Sang Kyu, Demetre J. Economou, *J. Electrochem. Soc.* **V137** 2624-2634 (1990).
- 37- Dimitris P. Lymberopoulos, Demetre J. Economou. *J. Appl. Phys.* **V73** 3668-3679 (1993).
- 38- E. Ben-Naim, G. S. Grest, preprint *Cond. Mat.* 9509070 (Sep. 1995).
- 39- James A. O'Neill, *J. Appl. Phys.*, 77(2) 497-503 (1995).
- 40- C. Y. Yang, Y. Cao, *Synthetic Metal*, **53** 293-301 (1993).
- 41- Giovann Lapenta, *J. Comp. Phys*, **115** ,213-227 (1994).
- 42- Dimitris P. Lymberopoulos, Demetre J. Economou, *J. Res. Nat. Ins. Stand. Technol*, **V 100**, 473-493 (1995).
- 43- Kenichi Nanbu, Yoshinori Kitatani, *J. Phys. D*, **28** 324-330 (1995).
- 44- Jian-Sheng Wang, preprint, *J. Cond. Mat.* 9510082(Oct. 1995).
- 45- B. Jönsson, Maynus Ullner, preprint *J. Phys. Chem*, (May 1995).
- 46- Programa Siglo-RF, compañía Kinema Software ®
- 47- N.B. Wilding, M. Muller, preprint *J. Cond. Mat.* (Apr 1994).
- 48- R. López, L. Meléndez, A.M. Sánchez, E. Gaytán, E. Chávez, R. Valencia, G. Cruz, M.G. Olayo, A. Flores, *Rev. Sci. Instrum.*, 67-1 (1996) 185-187.
- 49- H.M. Mott-Smith and I. Langmuir, *Phys. Rev.*, 28 (1926) 727-763.
- 50- J.B. Friedmann. C. Ritter, *J. Vac. Sci. Technol. A*. **V 11** 1145-1151 (1993).
- 51- E. A. Colbourn, *Computer Simulation of Polymers*, Polymer Science and Technology Series (1994).
- 52- N. J. Pinto, P. D. Shah, B. J. McCormick, P. K. Kahol, *Sol. St. Comm. Ed.* 1996, 97, 931-934.
- 53- M. Granstrom, O. Inganas; *Polymer. Ed.* 1995, 36, 2867-2872.
- 54- A. B. Kaiser, C. K. Subramaniam, P. W. Gilbed, B. Wessling, *Syn. Met. Ed.* 1995, 69, 197-200.
- 55- J. A. Ressedjik, H. C. F. Martens, H. B. Brow, *Phys. Rev. Letter*, preprint (1999).
- 56- N. F. Mott, E. A. Davies, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Sec. Ed. Clarendon Press, Oxford, 1979, 17-45.
- 57- P. Beadle, S. P. Armes, *Macromolecules. Ed.* 1992, 25, 2526-2530.

- 58- X. B. Chen, J. P. Issi, M. Cassart, *Polymer. Ed.* 1994, 35, 5256-5258.
- 59- C. O. Yoon, M. Reghu, D. Moses, A. J. Heeger, *Syn. Met. Ed.* 1994, 63, 47-52.
- 60- A.R. Blythe, *Electrical properties of polymers*, Cambridge University Press 1979.
- 61- D. Kincal, A. Kumar, A. D. Child, J. R. Reynolds, *Syn. Met. Ed.* 1998, 92, 53-56.
- 62- A. A. Méndez Chí, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico de Mérida, septiembre del 2000.