



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS

INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS

**CENTRO DE INVESTIGACION EN INGENIERIA Y CIENCIAS APLICADAS
(CIICAp)**

**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DEL
POLI (3-OCTILTIOFENO)”**

**TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
OPCIÓN TERMINAL TECNOLOGÍA DE MATERIALES**

NADINE LORENA LUNA MEJÍA

**DIRECTORES: DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ**

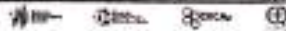
**SINODALES: DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS, DR. ARTURO
MOLINA OCAMPO, DRA. MARYNA VLASOVA, DR. J. JESÚS
CASTRELLÓN URIBE, DRA. HAILIN ZHAO HU.**

CUERNAVACA MOR.

JUNIO 2019



INSTITUTO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS
Jefatura de Posgrado en Ingeniería y Ciencias Aplicadas



"1919-2019: en memoria del General Emiliano Zapata Salazar"

Cuernavaca, Morelos, a 28 de mayo de 2019.

DR. ROSENBERG JAVIER ROMERO DOMÍNGUEZ
COORDINADOR DEL POSGRADO EN
INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS
P R E S E N T E

Atendiendo a la solicitud para emitir DICTAMEN sobre la revisión de la TESIS titulada "ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DEL POLI (3-OCTILTIOFENO)" que presenta la alumna NADINE LORENA LUNA MEJIA, para obtener el título de DOCTORADO EN INGENIERÍA Y CIENCIAS APLICADAS con opción terminal en TECNOLOGÍA DE MATERIALES.

Nos permitimos informarle que nuestro voto es:

NOMBRE	DICTAMEN	FIRMA
DRA. ELSA CARMINA MENCHACA CAMPOS	Aprobado	
DR. ARTURO MOLINA OCAMPO	Aprobatorio	
DRA. MARYNA VLASOVA	Aprobado	
DR. J. JESÚS CASTRELLÓN URIBE	Aprobado	
DRA. HAILIN ZHAO HU (IER)		
DRA. MARÍA ELENA NICHÓ DÍAZ	Aprobado	
DR. PEDRO ANTONIO MÁRQUEZ AGUILAR	Aprobado	

PLAZO PARA LA REVISIÓN 20 DÍAS HÁBILES (A PARTIR DE LA FECHA DE RECEPCIÓN DEL DOCUMENTO)

NOTA. POR CUESTION DE REGLAMENTACIÓN LE SOLICITAMOS NO EXCEDER EL PLAZO SEÑALADO, DE LO CONTRARIO LE AGRADECEMOS SU ATENCIÓN Y NUESTRA INVITACIÓN SERÁ CANCELADA.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico para la realización de mis estudios de posgrado.

Al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) por las facilidades prestadas para llevar a cabo este proyecto.

Al Centro de Investigación en Energía de la UNAM (CIE) por las facilidades prestadas para la caracterización de los polímeros obtenidos en dicho trabajo.

A los miembros del comité revisor:

Dra. Maryna Vlasova

Dr. J. Jesús Castrellón Uribe

Dra. Hailin Zhao Hu

Dra. Elsa Carmina Menchaca Campos

Dr. Arturo Molina Ocampo

Dr. Pedro Antonio Márquez Aguilar

Dra. Ma. Elena Nicho Díaz

Por sus aportaciones y comentarios durante la revisión de este trabajo, particularmente agradezco a mis asesores; Dra. Ma. Elena Nicho Díaz por darme la oportunidad de trabajar bajo su asesoría y compartir conmigo sus conocimientos y al Dr. Pedro Márquez por su disposición y profesionalismo y por las contribuciones brindadas para la realización de dicho trabajo.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL:

- Síntesis de poli(3-octiltiofeno) por método químico asistido por láser

OBJETIVOS ESPECIFICOS:

- Realizar la síntesis de P3OT asistida por láser y su comparación por el método tradicional
- Determinar las condiciones óptimas para llevar a cabo la síntesis del P3OT asistida por láser (532 nm)
- Formación de películas de P3OT. Realizar su caracterización fisicoquímica y determinación de propiedades ópticas no lineales

ABSTRACT

One of the most attractive properties of conventional organic polymers has been the ability to act as excellent electrical insulation. However, there has been a great interest in the possibility of producing polymers which act as electrical conductors.

The industrial use of radiation as an alternative to heating of the polymerization process has recently attracted interest due to the reduction and improvement of this process. Traditional sources of radiation like gamma radiation, electron beam accelerators, and UV light have their limitations.

In this work, a comparison of the rates of synthesis of conductive polymers: synthesis classical synthesis assisted by UV and laser-assisted synthesis. The obtained polymers were characterized by GPC to determine molecular weights and polydispersity, by FTIR and NMR to determine the chemical structure and its coupling diads and triads, also the thermal stability was determined and degradation temperature through analysis thermogravimetric. Later thin films were formed by spin-coating. The samples are characterized by different methods (analysis of optical absorption spectroscopy, morphology by atomic force microscopy (AFM) and nonlinear optical absorption).

RESUMEN

Una de las propiedades más atractivas de los polímeros orgánicos clásicos ha sido la capacidad de actuar como excelentes aislantes eléctricos. Sin embargo, ha existido un gran interés en la posibilidad de producir polímeros que actúen como conductores eléctricos.

El uso industrial de la radiación como una alternativa al calentamiento del proceso de polimerización ha generado interés recientemente debido a la reducción y mejora de este proceso. Las fuentes tradicionales de radiación, como la radiación gamma, electrones aceleradores de haces, y la luz UV tienen sus limitaciones.

En este trabajo, se hace una comparación sobre los tipos de síntesis de los polímeros conductores: síntesis química, la síntesis asistida por radiación UV y síntesis asistida por láser. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por GPC para la determinación de pesos moleculares y polidispersidad, por FTIR y RMN para la determinación de la estructura química y su acoplamiento de diadas y triadas, así mismo se determinó la estabilidad térmica y temperatura de degradación a través de análisis termogravimétrico. Posteriormente se formaron películas delgadas por spin-coating. Dichas películas se caracterizan por diferentes métodos (morfología por microscopía de fuerza atómica (AFM) y análisis de espectroscopia de absorción óptica lineal y no lineal).

“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE POLI (3-OCTILTIOFENO)”

Contenido

CAPÍTULO 1	16
ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS	16
1.1 Introducción	16
1.2 Polímeros conductores	17
1.3 Características de los polímeros heterocíclicos	18
1.4 Síntesis de politiofenos	20
1.5 Mecanismo de polimerización química del tiofeno	22
1.6 Mecanismo de conductividad en polímeros conductores	22
CAPÍTULO 2	32
MARCO TEÓRICO	32
2.2 Propiedades ópticas no lineales	35
2.3 Espectro electromagnético	37
2.4 Radiación láser	39
2.5 Aplicaciones de los polímeros conductores	39
CAPÍTULO 3	42
SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE P3OT	42
3.1 Materia prima	42
3.2 Destilación del monómero 3OT	43
3.3 Síntesis química del poli(3-octiltiofeno) (P3OT)	44
3.4 Síntesis de P3OT asistida por láser	47
3.5 Formación de películas por la técnica de spin-coating	48
3.6 Caracterización fisicoquímica de los P3OTs	50
CAPÍTULO 4	51
RESULTADOS	51
4.1 Espectroscopía UV-Vis-IR cercano	51
4.2 Regiorregularidad de los P3OT's sintetizados	53
4.3 Obtención de los pesos moleculares y polidispersidad del P3OT	59
4.4 Estudio morfológico de las películas semiconductoras	64
4.5 Análisis termogravimétrico de los polímeros	66

4.6	Calculo de los rendimientos de las polimerizaciones de los P3OTs.....	72
4.7	Determinación de los espectros FTIR de los P3OT sintetizados	73
4.8	Determinación de propiedades ópticas no-lineales	75
CAPÍTULO 5	77
CONCLUSIONES	77
Bibliografía	78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Segmentos o bandas del espectro electromagnético	38
Tabla 2 Especificaciones y características de la materia prima	42
Tabla 3 Reactivos utilizados para cada síntesis	45
Tabla 4 Reactivos utilizados para cada síntesis	48
Tabla 5 Porcentaje de diadas correspondientes a las diferentes síntesis de P3OT.....	59
Tabla 6 Comparación de las diferentes distribuciones de pesos moleculares (Mn y Mw) y polidispersidad	63
Tabla 7 Comparación de las temperaturas de descomposición obtenidas para cada síntesis.....	71
Tabla 8 Rendimientos de las polimerizaciones de P3OTs	73
Tabla 9 Asignación de las bandas de los polímeros analizados.....	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura de polímeros conductores.....	18
Figura 1.2 Heterociclopentadienos aromáticos	19
Figura 1.3 Estructuras de PT: (a) Aromática, (b) Quinoidea	19
Figura 1.4 Orbitales de los heterociclopentadienos	20
Figura 1.5 Síntesis de poli(3-alkiltiofenos) usando FeCl_3 como catalizador	22
Figura 1.6 Bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) y propiedades intramoleculares en una cadena polimérica.....	23
Figura 1.7 Tipos de dopaje a los que pueden ser sometidos los polímeros, a la izquierda dopaje tipo p y a la derecha dopaje tipo n	25
Figura 1.8 Formación de un polarón en una película de polipirrol con la correspondiente migración del contraión, formándose un hueco en la banda de valencia que contribuye en la conductividad eléctrica.....	26
Figura 1.9 Escala de conductividades de algunos polímeros comparados con materiales convencionales.....	29
Figura 2.1 Representación esquemática de la estructura de bandas de: (a) un polímero neutro aislante; (b) un polímero con un polarón; (c) un polímero con bipolarón; y (d) un polímero con bandas bipolarónicas.....	33
Figura 2.2 Representación esquemática de una cadena de politiofeno con un polarón (a) y con un bipolarón (b). R° representa el contra-ión formado en la reacción redox entre la cadena polimérica y el agente dopante aceptor de electrones	35
Figura 3.1 Destilación del producto en el micro destilador.....	43
Figura 3.2 Cámara de guantes.....	44
Figura 3.3 Precipitación del polímero en metanol	45
Figura 3.4 Lavados con NH_4OH para eliminar iones cloruro y con EDTA para eliminar iones férricos	46

Figura 3.5 Extracción de la parte soluble del polímero	47
Figura 3.6 Arreglo experimental de la síntesis asistida por láser Verdi (532 nm).....	48
Figura 3.7 Etapas de formación de películas por spin coating	49
Figura 4.1 Espectros de absorbancia óptica de las películas de P3OT elaboradas por medio de spin-coating	52
Figura 4.2 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT química	53
Figura 4.3 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 0.5 W	54
Figura 4.4 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 1 W	55
Figura 4.5 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 1.5 W	56
Figura 4.6 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 2 W	57
Figura 4.7 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 3 W	58
Figura 4.8 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT sin radiación	60
Figura 4.9 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 0.5 W de potencia	60
Figura 4.10 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 1 W de potencia	61
Figura 4.11 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 1.5 W de potencia	61
Figura 4.12 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 2 W de potencia	62
Figura 4.13 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT por síntesis asistida por láser a 2.5W de potencia	62

Figura 4.14 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT por síntesis asistida por láser a 3W de potencia.	63
Figura 4.15 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis química ...	64
Figura 4.16 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 0.5W de potencia	64
Figura 4.17 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 1W de potencia	65
Figura 4.18 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 1.5 W de potencia	65
Figura 4.19 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 2 W de potencia	65
Figura 4.20 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 2.5 W de potencia	66
Figura 4.21 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 3 W de potencia	66
Figura 4.22 Termograma del P3OT para la síntesis química	67
Figura 4.23 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 0.5W de potencia	68
Figura 4.24 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 1W de potencia	68
Figura 4.25 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 1.5W de potencia	69
Figura 4.26 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 2W de potencia	69
Figura 4.27 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 2.5W de potencia	70
Figura 4.28 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 3W de potencia	70
Figura 4.29 Termogravimetría de los polímeros sintetizados.....	71
Figura 4.30 Espectro de FTIR de los polímeros sintetizados	74

Nomenclatura

PT	Politiofeno
P3OT	Poli-3-octiltiofeno
P3ATs	Poli-3-alquiltiofenos
3OT	Monomero 3-octiltiofeno
0.3M	0.3 Molar
FeCl ₃	Cloruro Ferrico
MFA	Microscopio de fuerza atómica
PPy	Polipirrol
BC	Banda de conducción
BV	Banda de valencia
eV	Electrón volts
E _g	Gap de energía
$K_B T$	Energía térmica transferida a un electrón de la red, eV
T	Temperatura
T _g	Temperatura de transición vítrea, K
PM	Peso molecular
CHCl ₃	Cloroformo
mmHg	milímetros de mercurio
mV	minivolts
IR	Infrarrojo
RPM	Revoluciones por minuto
RMN H ¹	Resonancia magnética de próton
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
GPC	Cromatografía de permeación en gel
PVC	Policloruro de Vinilo
λ	Longitud de onda
THF	Tetrahidrofurano

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES Y CONCEPTOS BÁSICOS

1.1 Introducción

Los polímeros son compuestos químicos que se producen por la unión de cientos de miles de moléculas pequeñas denominadas monómeros que forman enormes cadenas de las formas más diversas. La unión de estos monómeros es el proceso de polimerización. Sean naturales o sintéticos, los polímeros forman parte de nuestra vida. En la naturaleza podemos encontrar polímeros naturales tales como la celulosa, la lana y la seda entre muchos otros. En cuanto a los polímeros sintéticos se obtienen mediante reacciones químicas y entre los más conocidos y utilizados están el nylon, polietileno, poliamidas, etc [1].

Los materiales poliméricos poseen características muy diversas, la obtención de estos ha sido un desafío de la investigación tecnológica debido a su indudable importancia.

El descubrimiento de polímeros conductores durante la década de 1970 resultó en una intensa investigación, muy motivada por el posible reemplazo de componentes inorgánicos o metálicos convencionales en un amplio rango de aplicaciones.

El poliacetileno fue uno de los primeros polímeros estudiados en este campo de investigación. Un estudiante del investigador Shirakawa realizaba la síntesis de poliacetileno a partir de gas de acetileno pero, debido a un error, agregó mil veces más catalizador que el requerido, lo que provocó importantes cambios en la estructura del polímero, dando lugar a un producto que presentaba una conductividad eléctrica inusualmente elevada. No obstante, pese a su apariencia metálica, este poliacetileno no era un material conductor, sino semiconductor.

A partir de ese momento los polímeros conductores se convirtieron en centro de atención. A mediados de los años 70, Shirakawa, Heeger y MacDiarmid se

interesaron en el poliacetileno. MacDiarmid quiso modificar el poliacetileno con vapor de yodo a temperatura ambiente y medir la conductividad resultante utilizando un método de cuatro sondas. Descubriendo que la conductividad del poliacetileno aumentó en mil millones de veces en pocos minutos con respecto al material original. Este tratamiento con halógenos se denominó dopaje, debido a su analogía con el dopado de semiconductores. Desde entonces se ha podido utilizar el dopaje en diversos polímeros, logrando un aumento importante de la conductividad. La forma dopada de poliacetileno tenía una conductividad de 10^5 S cm^{-1} , un valor mayor que cualquier otro polímero hasta entonces conocido. Como comparación, se puede mencionar que la conductividad de buenos aislantes como el teflón o el poliestireno poseen valores cercanos a 0 S cm^{-1} , mientras que de buenos conductores como la plata o el cobre es de 10^6 S cm^{-1} [2].

1.2 Polímeros conductores

Los polímeros conductores tienen un conjunto único de propiedades: las propiedades electrónicas de los metales y semiconductores y la ventaja de procesamiento y propiedades mecánicas de los polímeros. Una propiedad clave de los polímeros conductores es la presencia de estructuras conjugadas, a lo largo de la cadena principal del polímero. En conjugación, los enlaces entre los átomos de carbono son alternativamente simples y dobles. Cada enlace contiene un enlace "sigma" (σ) localizado que forma un enlace químico fuerte. Además, cada enlace posee un enlace "pi" (π) extendidos sobre toda la estructura. Un electrón situado en uno de estos niveles estaría deslocalizado y tendría una gran libertad de movimiento, de manera que sería posible conseguir la conducción de electricidad.

Sin embargo la conjugación no es suficiente para hacer que el polímero sea conductor, debido a que el electrón necesita una gran cantidad de energía para poder ocupar este tipo de orbital, ya que la separación energética entre él mismo y los orbitales electrónicos ocupados es grande. Sin embargo, esta separación

energética se puede reducir significativamente mediante lo que se conoce como dopaje.

El descubrimiento del mecanismo por el cuál un material conjugado puede incrementar su conductividad fue premiado en el año 2000 con el premio Nobel de Química a los investigadores H. Shirikawa, A. J. Heeger y A. G. MacDiarmid [3]. Dicho descubrimiento motivó la búsqueda de otros materiales poliméricos con propiedades conductoras, los cuales han sido objeto de numerosos estudios, destacando los basados en la estructura del politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(p-fenileno) (PPP), poli(p-fenilenvinileno) (PPV) y poli(p-fenilenetileno) (PPE). Figura 1.1.

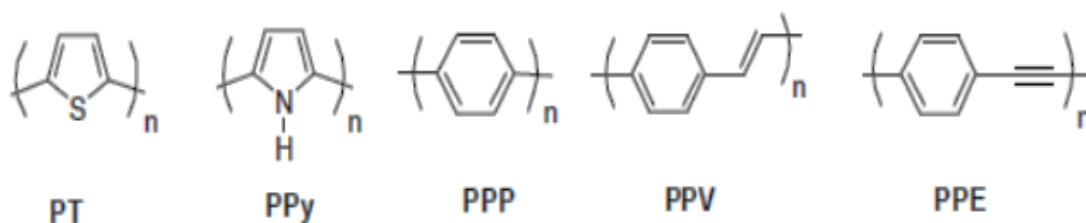


Figura 1.1 Estructura de polímeros conductores

1.3 Características de los polímeros heterocíclicos

Los polímeros heterocíclicos contienen una unidad de butadieno unida por los dos extremos a un heteroátomo que posee pares de electrones deslocalizados (Figura 1.2) [4]. Dichos polímeros tienen conductividades eléctricas y ópticas notables y ofrecen una mayor estabilidad y procesabilidad en los estados dopados y neutros. Entre los muchos poli(heterocíclicos), el politiofeno (PT) y sus derivados han despertado gran interés.

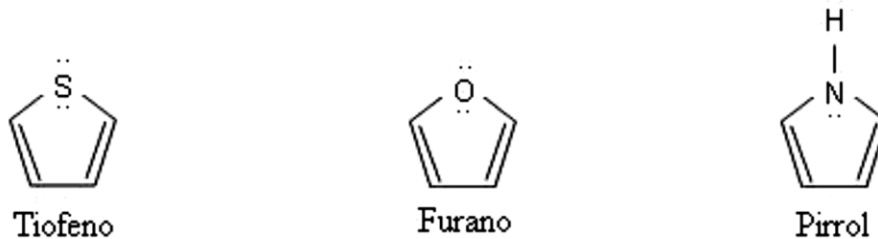


Figura 1.2 Heterociclopentadienos aromáticos

Los polímeros con unidades heteroaromáticas poseen dos posibles tipos de estructura: la estructura aromática y quinoidea (Figura 1.3). Algunos resultados experimentales han demostrado que el polipirrol y el politiofeno tienen un estado fundamental aromático.

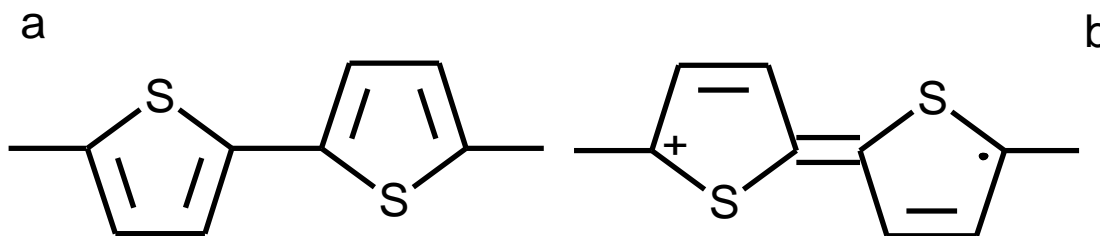


Figura 1.3 Estructuras de PT: (a) Aromática, (b) Quinoidea

La conductividad eléctrica del PT está determinada por la longitud de conjugación media efectiva, la cual es determinada por la estereorregularidad y la longitud de la cadena principal.

Para calcular la aromaticidad de ciertos polienos conjugados cíclicos se utiliza la regla de Hückel ($4n+2$, donde $n = 1, 2, 3, \dots$).

Los heteroátomos presentan una hibridación sp^2 (Figura 1.4) con el par de electrones solitarios situados en el orbital p restante, de esta manera es maximizado el solapamiento entres moléculas.

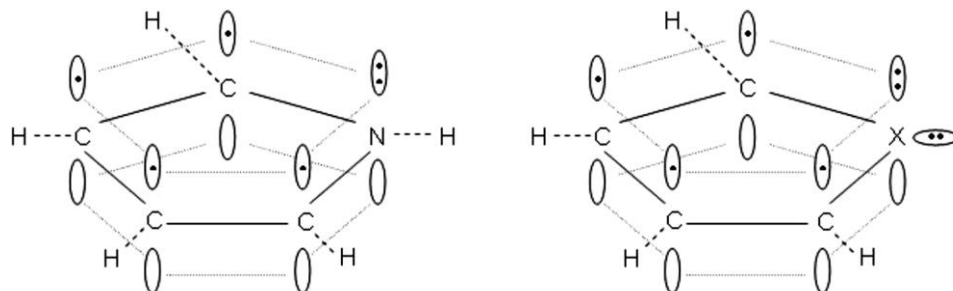


Figura 1.4 Orbitales de los heterociclopentadienos

En cada anillo de los monómeros empleados se produce el efecto de estabilización por aromaticidad.

Los heterociclos aromáticos, tienen una mayor facilidad de reacción que el benceno, y esto se debe principalmente a dos factores:

- a) La energía de resonancia de los heterociclos es inferior a la del benceno.
- b) Los heterociclos poseen orbitales π excedentes, es decir, el número de electrones en resonancia respecto al número de átomos del anillo es más grande, mientras que en el benceno, para cada átomo del anillo hay un electrón en resonancia.

Observando las estructuras de resonancia de los heterociclos en relación a una sustitución electrofílica aromática, *la posición α* es la más favorecida, con lo cual se espera que la polimerización se produzca preferentemente en esta posición.

1.4 Síntesis de politiofenos

La mayoría de los polímeros conjugados como politiofenos, polipirroles o polianilinas, fueron sintetizados por primera vez mediante oxidación electroquímica. Los polímeros conjugados heterocíclicos suelen prepararse mediante oxidación química o electroquímica, presentando cada método una serie de ventajas e inconvenientes. Una de las principales ventajas de la síntesis electroquímica es la ausencia de catalizador y la obtención del polímero sobre la superficie del electrodo de trabajo lo que facilita su posterior caracterización, el fácil control del espesor de

la película por carga de deposición y la posibilidad de realizar in situ caracterizaciones electroquímicas y/o espectroscópicas [5]. La polimerización por oxidación química permite obtener polímeros solubles y procesables, éstos pueden ser caracterizados en mayor detalle y a su vez pueden incorporarse en todo tipo de dispositivos.

Otro método utilizado es la electropolimerización, el cual implica muchas variables experimentales, como el disolvente, la concentración de reactivos, la temperatura, la geometría celular, la naturaleza y la forma de los electrodos y las condiciones eléctricas aplicadas. Como consecuencia de la diversidad de estos parámetros y de la complejidad de las vías de electropolimerización, las condiciones de electrosíntesis determinan, en gran medida, la estructura y propiedades del polímero resultante. Debido a la interdependencia de dichos parámetros la optimización de las condiciones de electrosíntesis constituyen un problema complejo [6].

En los últimos 10 años el uso de radiación en los procesos de polimerización ha generado mucho interés debido a la reducción y mejora del proceso. La aplicación de radiación, como rayos gamma, electrones o luz UV en el proceso de polimerización puede reducir el tiempo de proceso y mejorar las propiedades [7]. El uso de la radiación en moléculas orgánicas promueve cambios en sus estructuras, que dependen de la fuente de radiación y las densidades de potencia utilizadas. Los principales cambios moleculares que experimentan los polímeros al ser irradiados son: cambios en el peso molecular, ya que dependiendo de la cantidad y tiempo de radiación, estos pueden presentar reticulaciones, lo que provoca un aumento en el peso molecular pero a su vez, se reduce la fracción soluble del mismo debido a la formación de una red macroscópica en el polímero. Por ello, la optimización de los parámetros utilizados en la síntesis con radiación es de suma importancia.

Para la obtención de politiofenos, un tipo de radiación utilizada en la actualidad es la radiación por microondas, cuya principal ventaja es la reducción de solvente en comparación al método oxidativo tradicional. Esta síntesis es llevada a cabo a altas temperaturas de manera rápida y controlada, dando como resultado un menor tiempo de reacción y un aumento en el rendimiento y la pureza del producto.

La alternativa al uso de la radiación presentada en este proyecto de investigación es el uso de radiación láser, en este caso, se utilizó un láser con longitud de onda de 532 nm a diferentes potencias de radiación con la finalidad de definir y optimizar los parámetros óptimos de síntesis, así como también reducir el tiempo de reacción, la cantidad de solvente y también producir cambios estructurales al polímero.

1.5 Mecanismo de polimerización química del tiofeno.

Yoshino y Sugimoto reportaron en 1986 un método simple para la obtención de poli(alquiltiofenos) (PATs) [8]. El monómero, 3-alquiltiofeno es disuelto en cloroformo y se polimeriza por oxidación con FeCl_3 . Este método produce PATs con un peso molecular que varía desde $M_n=30-300K$ con polidispersidades entre 1.3-5 [9, 10, 11, 12]. Un mecanismo propuesto para las polimerizaciones basadas en FeCl_3 , implican la oxidación inicial de los 3-alquiltiofenos a los cationes radicales con el centro del radical localizado predominantemente en el anillo del tiofeno en las posiciones 2- y 5-, seguidas por una propagación en cadena (Figura 1.5) [9].

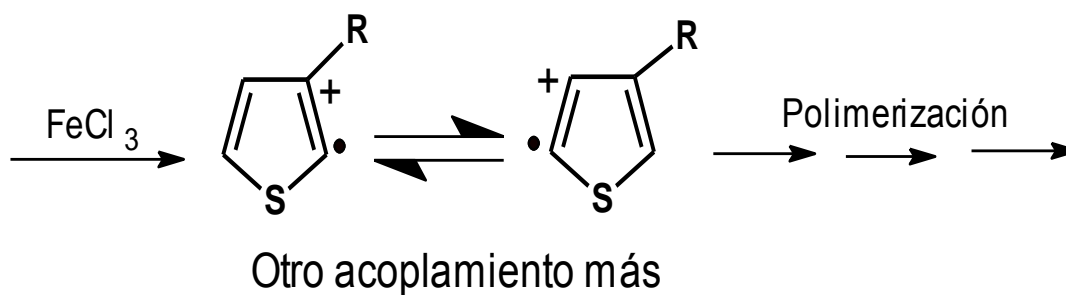


Figura 1.5 Síntesis de poli(3-alquiltiofenos) usando FeCl_3 como catalizador

1.6 Mecanismo de conductividad en polímeros conductores

En los polímeros conductores la conductividad es compleja y depende de su preparación y dopado. Tal como ocurre en los semiconductores, los polímeros pueden ser dopados mediante la adición de pequeñas cantidades de ciertos átomos que modifican sus propiedades físicas. En un material conductor el flujo eléctrico proviene del movimiento de electrones, los cuales pueden moverse dentro y a través

de estados discretos de energía llamados bandas. Cada banda tiene una capacidad finita de ser ocupada por electrones y las bandas también pueden estar vacías. Existen dos tipos de bandas que determinan la conducción de electricidad en un material. La banda ocupada de electrones de más alta energía se llama banda de valencia, y la vacía situada justo encima de ésta es la llamada banda de conducción. Las propiedades eléctricas de los materiales dependerán de cómo están ocupadas las bandas [10].

Los polímeros no conductores se comportan como aislantes debido a que tienen una banda de valencia llena y una banda de conducción vacía. Los polímeros conductores difieren de los polímeros aislantes debido, principalmente, a la presencia de agentes dopantes.

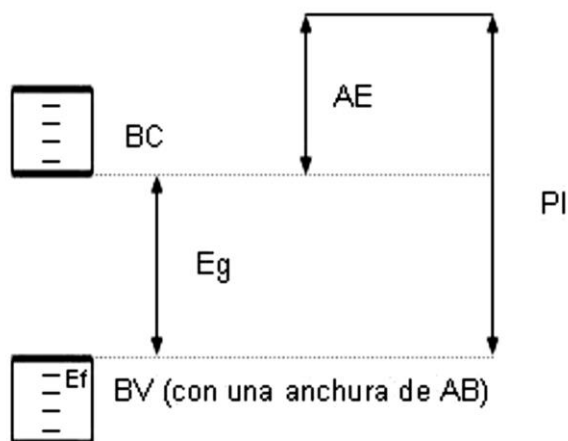


Figura 1.6 Bandas de valencia (BV) y de conducción (BC) y propiedades intramoleculares en una cadena polimérica

BC: Banda de conducción

AE: afinidad electrónica

BV: Banda de valencia

PI: Potencial de ionización

AB: Anchura de la banda de valencia

Ef: Energía de Fermi

Eg: Energía del gap

La separación entre estas bandas define que un sólido sea conductor, semiconductor o aislante, y a ésta diferencia energética entre bandas se le llama energía del gap (E_g). Esta energía será más grande cuanto más aislante sea el

material, y más pequeña cuanto más conductor sea (Figura 1.6). El hecho que una banda esté del todo llena o vacía no permite el movimiento de electrones, por lo que se trata de un material aislante. Los electrones se sitúan ocupando los orbitales de menor a mayor energía cumpliendo el principio de exclusión de Pauli.

Si las bandas están semillenas puede producirse el movimiento de los electrones y, por tanto, el material será conductor. De esta forma, para obtener un polímero conductor, éste debe tener algunos de sus electrones de tal forma que se puedan mover libremente a través de su estructura.

Los polímeros tienen buenas propiedades aislantes debido a que en general tienen la banda de valencia llena y la de conducción vacía, y es muy complicado que exista movilidad de electrones. Esto se debe a la gran cantidad de energía (E_g) que es necesaria para que el electrón que se encuentra en un nivel de energía más alto de la banda de valencia (con una energía E_f) alcance la banda de conducción.

El ancho de la banda de valencia (AB) se relaciona con el mayor o el menor grado de conjugación de los electrones π . En los polímeros conductores existe una elevada conjugación, lo cual implica una deslocalización de electrones, y por tanto una cierta movilidad de los mismos [11].

Efecto del dopaje

La modificación de los polímeros conjugados que conlleva a un cambio en la conductividad eléctrica se denomina “dopaje” e implica la oxidación química y electroquímica o la reducción de la estructura principal del polímero con inserción simultánea de iones de compensación llamados “iones dopantes” o “contraiones”. El dopaje de polímeros aumenta la cantidad de portadores de carga, además de causar alteraciones en la estructura electrónica y cambios importantes en la geometría de los polímeros.

El dopado extrínseco consiste en la adición de impurezas a su estructura, lo que permite la generación de portadores de carga con energías que permiten la conducción. Aportan electrones (dopaje tipo n) o los quitan, formándose huecos,

(dopaje tipo p) en la estructura del polímero, con lo que se crea una fuerte distorsión de la estructura conjugada.

Dicho efecto, genera estados energéticos discretos adicionales entre las bandas de valencia y de conducción llamados polarones y bipolarones, que facilitan el tránsito de electrones entre éstas. En el caso del dopaje tipo p se crea un *estado aceptor* de electrones de la banda de valencia, y en el dopaje tipo n se crea un *estado donador* de electrones hacia la banda de conducción.

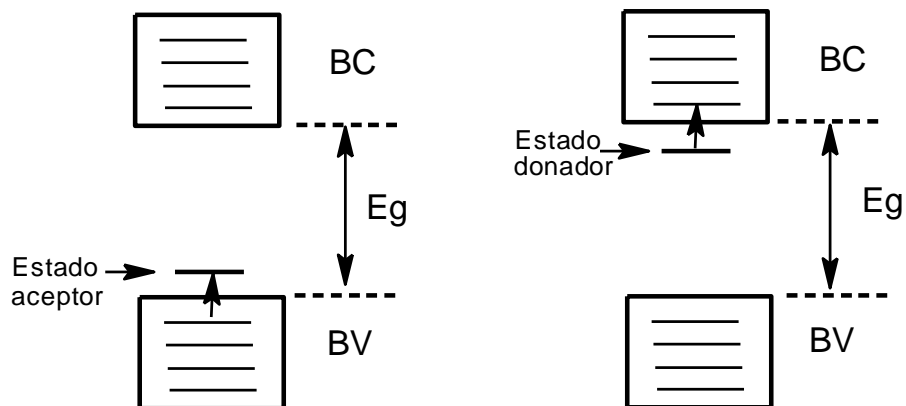


Figura 1.7 Tipos de dopaje a los que pueden ser sometidos los polímeros, a la izquierda dopaje tipo p y a la derecha dopaje tipo n

En el dopaje tipo p se pueden utilizar agentes oxidantes como los halógenos (Cl_2 , Br_2 , I_2 ...), de modo que se arrancan electrones de los monómeros, es decir, se oxidan. De este modo se forman los polarones y los bipolarones. En otras palabras, dopar al polímero significa quitar electrones (oxidarlo) o insertarle electrones (reducirlo). En la Figura 1.8 se ilustra el mecanismo de oxidación/reducción del polipirrol en presencia de perclorato de litio.

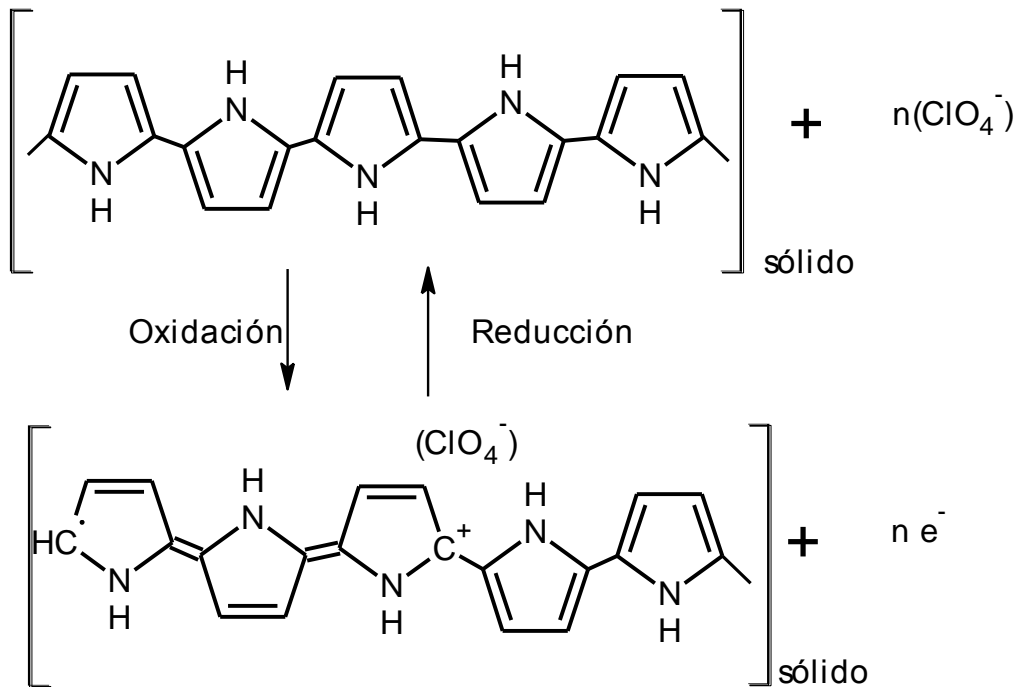


Figura 1.8 Formación de un polarón en una película de polipirrol con la correspondiente migración del contraión, formándose un hueco en la banda de valencia que contribuye en la conductividad eléctrica

Las propiedades de las películas dependen del tipo de dopante utilizado y su método de introducción.

Movilidad de carga

La movilidad de carga (μ) se define como la relación entre la velocidad de los portadores de carga y el campo eléctrico. Existen dos mecanismos fundamentales para el transporte de carga en sólidos:

- Transporte en régimen de bandas, el cual ocurre en sistemas altamente ordenados donde la carga se deslocaliza a lo largo de todo el material.
- Transporte mediante hopping, en el cual la carga se encuentra localizada y va "saltando" entre las moléculas adyacentes mediante un proceso térmicamente activado.

La movilidad total del sistema (μ) es expresada en la ecuación 1.1:

$$\mu = \mu_{\text{tun}} + \mu_{\text{hop}} \quad (\text{Ec. 1.1})$$

donde μ_{tun} se refiere a la conducción mediante bandas (o *tunnelling*), el cual domina el transporte a bajas temperaturas, y μ_{hop} está relacionado con la conducción mediante *hopping*, dominante a temperatura ambiente [8].

La conductividad (σ) de un material (en este caso polimérico) es directamente proporcional a la concentración de los elementos transportadores de carga (electrones libres y huecos) y de su movilidad, como está expresado en la ecuación 1.2:

$$\sigma = n / e / \mu_e + p / e / \mu_h \quad (\text{Ec. 1.2})$$

p = número de huecos

n = número de electrones libres

μ_h = movilidad de los huecos

μ_e = movilidad de los electrones libres

e = unidad de carga.

En el caso de un dopaje extrínseco tipo p , los transportadores de energía mayoritarios son los huecos, siendo $p \gg n$, por lo tanto la ecuación 1.2 se reduce a:

$$\sigma = p / e / \mu_h \quad (\text{Ec. 1.3})$$

Sólo los electrones con suficiente energía podrán hacer el salto de la banda de valencia a la de conducción; si no tienen suficiente energía, ésta la reciben del exterior. De aquí se puede deducir que el valor de n es directamente proporcional a la temperatura, porque ésta es una de las maneras de poder aportar energía al sistema.

Precisamente, el dopaje consiste en el aumento del valor de transportadores de carga, que por ser un dopaje tipo p , significaría un aumento del número de huecos.

Se ha confirmado con datos experimentales que el transporte de carga entre las cadenas y las partículas es lo que limita la conductividad, por ello es importante conocer la morfología del polímero, es decir, el grado de empaquetamiento que presentan las cadenas entre ellas y el mayor o menor contacto entre partículas.

Se considera que este factor depende de tres parámetros principales: la estructura del monómero, el método de polimerización y la naturaleza del dopante.

Los materiales se pueden distribuir en tres categorías: aislantes, semiconductores, conductores y superconductores. La diferencia de valor de la conductividad entre el estado conductor y el aislante es muy grande. La conductividad de los aislantes es del orden de $10^{-18} \text{ S cm}^{-1}$ ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) mientras que la conductividad de los conductores es del orden 10^8 S cm^{-1} ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$), como se puede observar en la figura 1.9:

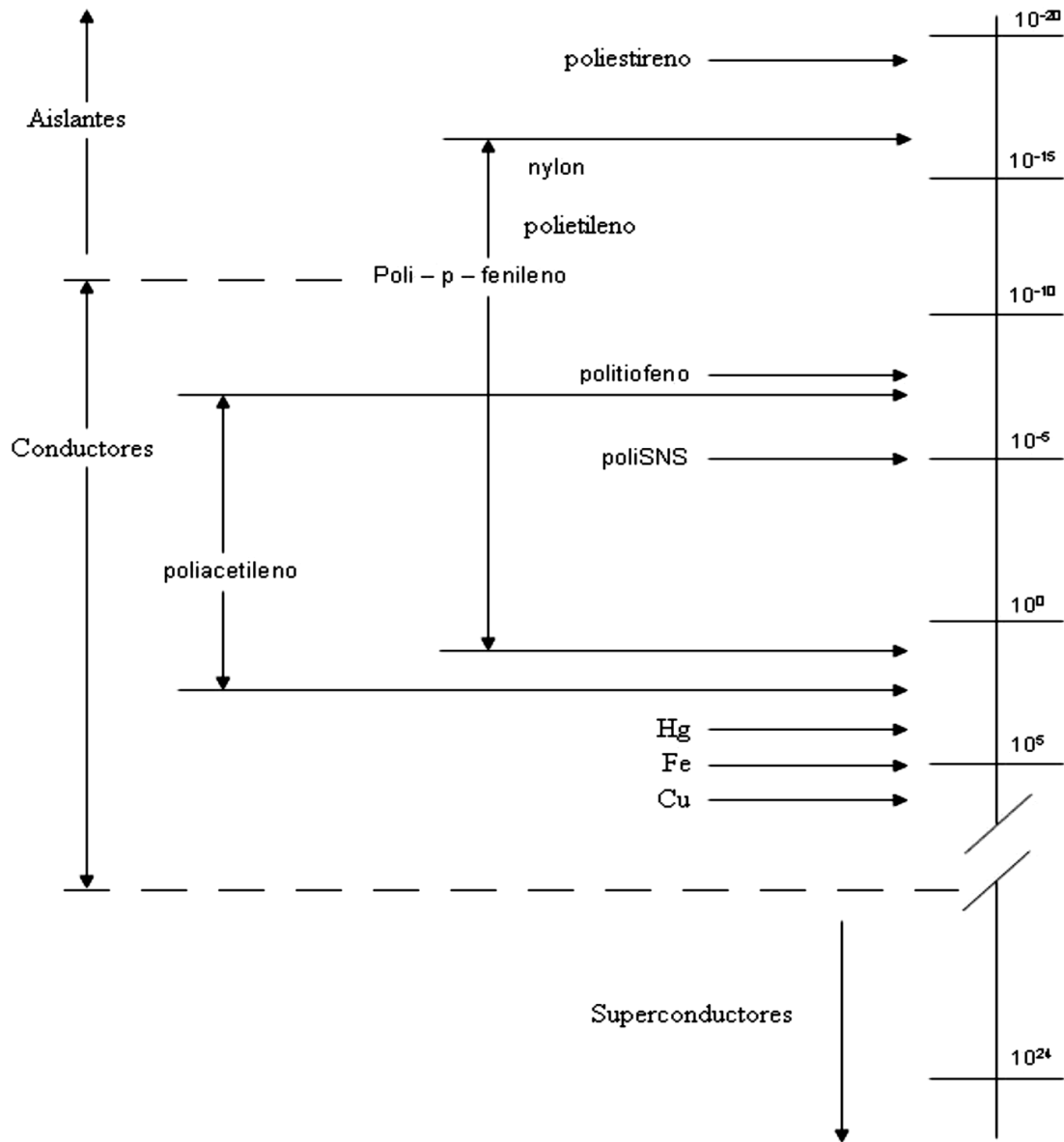


Figura 1.9 Escala de conductividades de algunos polímeros comparados con materiales convencionales

Un significativo avance experimental se inició cuando el poliacetileno, un aislador tradicional, pudo hacerse altamente conductor mediante exposición a agentes oxidantes o reductores [1-6], proceso referido como dopamiento, por analogía al dopamiento de semiconductores inorgánicos. Esto hizo posible controlar la conductividad eléctrica de este polímero desde un estado aislador hasta un estado conductor, lo cual ha guiado hacia la preparación de numerosos polímeros orgánicos conductores para aplicaciones tecnológicas [7,8]. Entre estos polímeros

se encuentran sistemas tales como poli- parafenilenos, polianilinas, polipirroles, politiofenos y últimamente, poliisotioaftenos.

Los polímeros basados en poliacetileno se han constituido en un prototipo de especies conductoras, ya que dopado ha llegado a tener una conductividad de 80,000 S/cm, llegando a ser casi tan conductor como cobre metálico. No obstante, es frágil frente a la tracción y su conductividad disminuye progresivamente expuesto al aire atmosférico. La causa puede deberse a dos aspectos: baja estabilidad mecánica y termodinámica. La búsqueda de un mejoramiento en estos aspectos, sin sacrificar la conductividad, ha dirigido los estudios de conductividad hacia polímeros heterocíclicos [9]. Estos nuevos sólidos orgánicos poliméricos obtenidos mediante síntesis química y electroquímica [10], pueden presentar sustituciones alquílicas a lo largo de la cadena polimérica, lo cual permite regular propiedades eléctricas, ópticas y magnéticas [11].

Hoy en día el estudio de estos materiales orgánicos ha concertado el encuentro interdisciplinario de numerosas áreas tales como la Química Orgánica, la Cristalografía de Rayos X, la Física del Estado Sólido, la Ciencia de los Materiales, la Espectroscopía Electrónica y Vibracional y la Ingeniería Microelectrónica.

El reemplazo de semiconductores inorgánicos y metales por materiales orgánicos ha dado lugar al concepto de electrónica molecular [12-14].

La ventaja clave de estos materiales orgánicos ha sido su pequeño tamaño, diversidad estructural, relativa facilidad de fabricación y bajo costo potencial. Esto hace una gran diferencia con la electrónica de estado sólido.

Las recientes mejoras en la procesabilidad de los polímeros conductores han multiplicado sus usos prospectivos. La aplicación más publicitada de estos polímeros ha sido en baterías, ya que ha sido demostrada la factibilidad de construir baterías recargables basadas en electrodos de poliacetileno [15].

Las propiedades ópticas de estos nuevos materiales, específicamente sus propiedades ópticas no lineales [16] y propiedades eléctricas, son atractivas a la industria [17,18]. Esto permite anticipar muchos usos industriales tales como: comunicaciones ópticas, barridos por láseres y transmisión de datos para la nueva generación de computadores [19].

Se ha explorado el uso de politiofeno y polianilina en visores electrocrómicos. Estos visores utilizan los cambios de color inducidos reversiblemente en el polímero por aplicación de potenciales eléctricos. Así, películas delgadas de politiofeno son azul intenso en su estado dopado y rojas en el estado no dopado. Es una alternativa viable a los visores de cristal líquido.

Se puede apreciar entonces que el estudio de propiedades de transporte electrónico en el estado fundamental en materiales orgánicos conductores ha estado supeditado a numerosos trabajos de tipo empírico en polímeros que han sido llevados al estado de semiconductor o conductor mediante dopaje. El enfoque teórico, en cambio, ha sido menos desarrollado y los mecanismos de transporte menos abordados aún. En el estado excitado es casi inexistente. Como consecuencia, la fenomenología del proceso de transporte ya sea en el estado fundamental o excitado aún es un problema que falta desarrollar.

En resumen, es relevante comprender los mecanismos de transporte electrónicos en estados fundamental y excitado. Esto posibilita definir qué variables influyen en el proceso y una vez definidas estas variables que hacer para modificarlas, ya que al precisar qué tipo de modificaciones eléctricas y estructurales se requieren para influir en el transporte electrónico en estos materiales orgánicos, se pueden emprender las aplicaciones tecnológicas que se derivan de estas modificaciones.

Una forma de abordar el estudio de estos mecanismos es mediante las transferencias de carga electrónica en materiales que permitan representar de modo simplificado este proceso.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

2.1 Teoría de bandas en polímeros conductores

Un requisito para que un material pueda conducir electricidad es que algunos de sus electrones deben estar libres para moverse. En algunos sólidos, los electrones se mueven dentro y entre estados discretos llamados bandas; sin embargo, deben de tener una cantidad de energía para moverse de una banda de menor energía a otra con mayor cantidad de ésta.

Polímeros aislantes. La mayoría de los polímeros son conocidos por su poca capacidad de conducir electricidad, en estos materiales los electrones de valencia forman enlaces químicos entre átomos y prácticamente no tienen libertad para moverse. Presentan un perfil electrónico de un aislante o semiconductor, para cambiar dicho perfil se recurre al dopaje.

Las propiedades de los materiales están determinadas por la estructura de bandas, en los polímeros aislantes, la diferencia entre dichas bandas es grande, generalmente mayor a 2.0 eV (Figura 2.1a). Los electrones pueden ser acelerados al aplicar un campo eléctrico, lo cual provoca que aumenten o disminuyan su energía cinética por el choque de los átomos; la corriente resultante es proporcional a la velocidad promedio de los electrones, la cual está determinada por la intensidad del campo eléctrico aplicado. Sin embargo, no todos los electrones pueden ser acelerados y la energía adicional que adquieren no es suficiente para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción. Debido a esto, los electrones no pueden moverse libremente y se refiere a este material como polímero aislante.

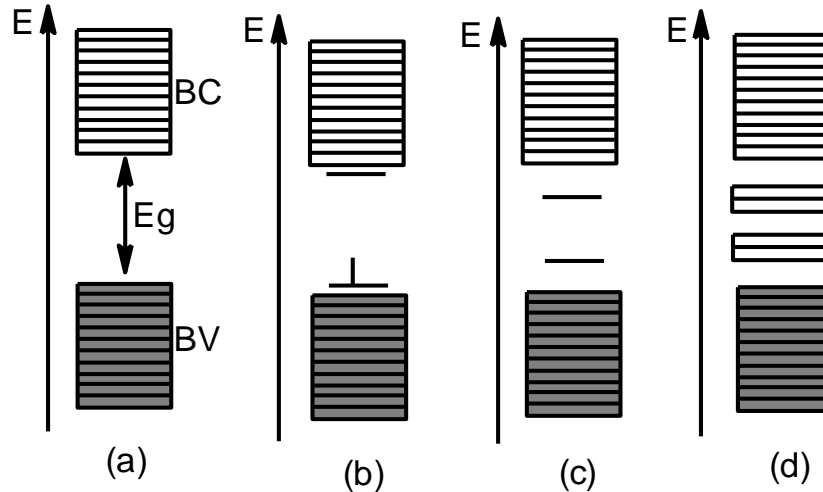


Figura 2.1 Representación esquemática de la estructura de bandas de: (a) un polímero neutro aislante; (b) un polímero con un polarón; (c) un polímero con bipolarón; y (d) un polímero con bandas bipolarónicas

Polímeros conductores. Los polímeros conductores más comunes tienen enlaces carbono-carbono sencillos y dobles alternados. Los electrones que poseen mayor movilidad son los que encuentran en los dobles enlaces (electrones tipo π), y constituyen la banda de interés. No obstante, la banda π está llena y bajo esas condiciones no es posible conducir la electricidad. La adición de agentes dopantes en la estructura del material semiconductor ayuda a que éste pueda transformarse en conductor fácilmente. La utilización de un agente oxidante corresponde a un dopado tipo p, mientras que el uso de un agente reductor implica un dopado de tipo n. El resultado final en ambos casos es proporcionar movilidad a los electrones. En consecuencia, un criterio a tener en cuenta en la selección de un polímero con posibilidades conductoras es su facilidad para oxidarse o reducirse. La utilización de polímeros heterocíclicos, como los politiofenos, permite trabajar con materiales de bajo potencial de ionización (fácil oxidación) y/o alta afinidad electrónica (fácil reducción).

La oxidación o reducción de las moléculas poliméricas dan origen a estados electrónicos situados en el band gap, que facilitan el proceso de conducción [15]. En el caso de la oxidación, la eliminación de un electrón de la cadena polimérica hace que el último orbital de la banda de valencia (denominado HOMO: Highest

Occupied Molecular Orbital) aumente de energía, a la vez que el orbital de conducción de menor energía (denominado LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital) se estabiliza. Ello conlleva la aparición de dos estados situados en el band gap (Figura 2.1b). Se forma lo que se denomina un polarón (o un polarón positivo). En el lenguaje químico es un catión radical. Si se arranca un segundo electrón de la cadena polimérica, se forma un bipolarón (bipolarón positivo), lo que en terminología química es un dicatión. El bipolarón formado en el dopado p implica la existencia de dos estados electrónicos vacíos en el band gap (Figura 2.1c). Al aumentar el nivel de dopado, se forman más estados bipolarónicos que se solapan dando lugar a bandas bipolarónicas en el gap (Figura 2.1d). En el dopado de tipo n, se pueden formar polarones y bipolarones negativos, estando los estados electrónicos del bipolarón ocupados por electrones. El politiofeno dopado posee una conductividad eléctrica muy superior a la del polímero no dopado. Ello es porque, gracias a la presencia de polarones y bipolarones, algunos electrones del politiofeno dopado quedan "libres", al poder abandonar la banda de valencia mediante transiciones electrónicas que requieren una energía inferior al valor del band gap. Este hecho puede ser comprobado mediante espectroscopía de absorción óptica o mediante técnicas electroquímicas [16].

Por otra parte, es importante señalar que la conductividad de los politiofenos puede ser controlada a través de la concentración de agente dopante, siendo también destacable la reversibilidad electroquímica que existe entre los estados neutro y dopado.

El dopado de un polímero conjugado conlleva, además de la alteración descrita de su estructura electrónica, cambios importantes en su geometría. Siguiendo con el ejemplo del politiofeno neutro, sabemos que su geometría más estable corresponde a una estructura aromática que se extiende a lo largo de toda la cadena polimérica. Sin embargo, la formación de polarones y bipolarones positivos -es decir, de cationes radicales y de dicaciones, respectivamente- implica ciertas distorsiones de las cadenas, que culminan con la transformación hacia una estructura quinoidea [17].

La Figura 2.2 ayuda a comprender este cambio, aunque deben precisarse dos aspectos: (i) en realidad, tanto las cargas como los electrones desapareados no se encuentran localizados sobre los átomos, sino que están repartidos entre un cierto número de anillos; y (ii) hay que tener en cuenta que tanto los electrones como las cargas tienen la facultad de moverse a lo largo de la cadena polimérica.

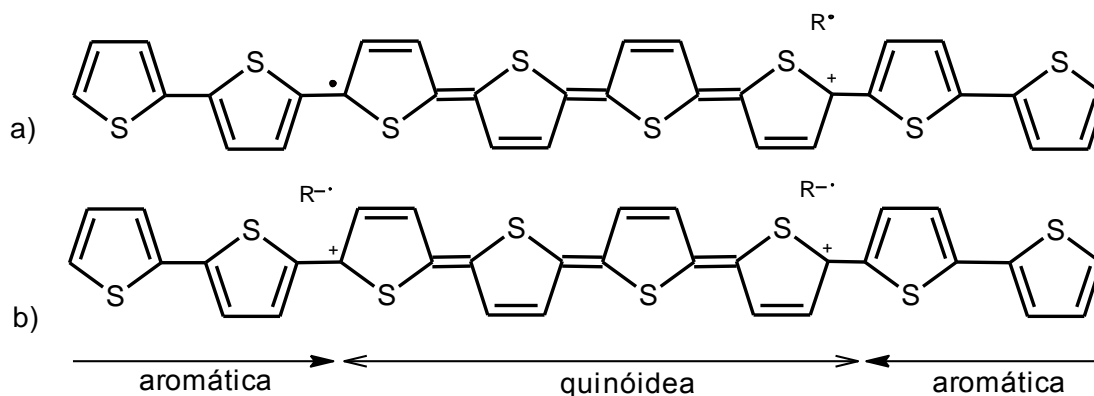


Figura 2.2 Representación esquemática de una cadena de politiofeno con un polarón (a) y con un bipolarón (b). R[•] representa el contra-ión formado en la reacción redox entre la cadena polimérica y el agente dopante aceptor de electrones

2.2 Propiedades ópticas no lineales

La óptica no lineal se fundamenta en la teoría electromagnética de la luz, la teoría electrónica de la dispersión y la teoría atómica. Cuando un haz de luz atraviesa un material transparente o semitransparente, la radiación no sufre modificaciones de sus propiedades, tales como longitud de onda, frecuencia, amplitud, polarización, etc. Al tipo de interacción que no modifica las propiedades de onda se conoce como óptica lineal. En caso de aplicar campos electromagnéticos intensos (E), la polarización, es no lineal. [18-22]

El interés de la óptica no lineal reside en la aplicación en el área de la fotoelectrónica. Las propiedades ópticas no lineales están determinadas por la primera y segunda hiperpolarizabilidad; para tener los mejores valores se debe

conocer detalladamente la estructura electrónica molecular. Un compuesto orgánico con una posible respuesta no lineal de segundo orden será un compuesto constituido por un fragmento dador y otro aceptor de electrones unidos covalentemente a través de un espaciador, el cual debe tener un sistema de electrones π deslocalizado [40]. La deslocalización electrónica tiene como consecuencia que estos materiales exhiban altas susceptibilidades eléctricas lineales y no lineales.

La polarización $P(t)$ del material bajo presencia de un campo eléctrico $E(t)$ está dada por:

$$\begin{aligned} P(t) &= \epsilon_0 [\chi^{(1)}(t) + \chi^{(2)} E^2(t) + \chi^{(3)} E^3(t) + \dots] \\ &\equiv P^{(1)}(t) + P^{(2)}(t) + P^{(3)}(t) + \dots \end{aligned} \quad (\text{Ec. 1.2})$$

En donde se ha incluido también de polarización lineal, cabe destacar que el orden de magnitud de las susceptibilidades para el segundo orden es de $^{(2)} \sim 10^{-12} \text{ m/V}$ y de tercer orden $^{(3)} \sim 10^{-24} \text{ m}^2/\text{V}^2$.

Los materiales orgánicos pueden presentar polarización no lineal elevada debido a la deslocalización electrónica intramolecular generada por los enlaces π conjugados, permitiendo que puedan desplazarse respecto a su posición de equilibrio a lo largo de la cadena [48, 49].

Las propiedades ópticas no lineales son exhibidas por muchos conductores cristalinos y poliméricos, esto se debe principalmente a la interacción de la materia con haces de luz intensos, los cuales se obtienen de fuentes láser; campos muy intensos de radiación pueden ser capaces de modificar la polarización de materiales.

En las últimas décadas se ha mostrado que moléculas orgánicas tienen propiedades superiores a la de los cristales inorgánicos, ya que presentan tiempos de respuesta ultrarrápidos, bajas constantes dieléctricas y técnicas sintéticas químicas flexibles. Algunos de los fenómenos que producen son: generación de segundo armónico, efecto Kerr, modulación del índice de refracción, no-linealidad saturable, etc [50].

2.3 Espectro electromagnético

Se denomina espectro electromagnético a la distribución energética del conjunto de ondas electromagnéticas. Referido a un objeto se denomina *espectro electromagnético* o simplemente *espectro* a la radiación electromagnética que emite (espectro de emisión) o absorbe (espectro de absorción) una sustancia. Dicha radiación sirve para identificar la sustancia de manera análoga a una huella dactilar. Los espectros se pueden observar mediante espectroscopios que, además de permitir observar el espectro, permiten realizar medidas sobre éste, como la longitud de onda, la frecuencia y la intensidad de radiación.

Rango energético del espectro

El espectro electromagnético cubre longitudes de onda muy variadas. La energía electromagnética en una longitud de onda λ particular (en el vacío) tiene una frecuencia f asociada y una energía de fotón E . Por tanto el espectro electromagnético puede ser expresado igualmente en cualquiera de esos términos. Se relacionan en las siguientes ecuaciones:

$$c = f\lambda, \text{ o lo que es lo mismo } \lambda = \frac{c}{f}$$
$$E = hf, \text{ o lo que es lo mismo } E = \frac{hc}{\lambda}$$

Donde:

$c = 299.792.458$ m/s (velocidad de la luz)

$h =$ la constante de Planck, $\approx 6,626069 \times 10^{-34}$ J*s $\approx 4,13567$ μ eV/GHz

Por lo tanto, las ondas electromagnéticas de alta frecuencia tienen una longitud de onda corta y mucha energía mientras que las ondas de baja frecuencia tienen grandes longitudes de onda y poca energía.

Por lo general, las radiaciones electromagnéticas se clasifican en base a su longitud de onda en ondas de radio, microondas, infrarrojos, visible –que percibimos como luz visible-ultravioleta, rayos X y rayos gamma.

Cuando la radiación electromagnética interactúa con átomos y moléculas puntuales, su comportamiento también depende de la cantidad de energía quantum que lleve. La espectroscopía puede detectar una región mucho más amplia del espectro electromagnético que el rango visible de 400nm a 700nm.

Bandas del espectro electromagnético.

El espectro electromagnético se divide en segmentos o bandas (Tabla 1). Existen ondas que tienen una frecuencia pero varios usos, por lo que algunas frecuencias pueden quedar en ocasiones incluidas en dos rangos.

Tabla 1 Segmentos o bandas del espectro electromagnético

Banda	Longitud de onda (m)	Frecuencia (Hz)	Energía (J)
Rayos gamma	<10 pm	>30,0 EHz	>20x10 ⁻¹⁵ J
Rayos X	<10 nm	>30,0 PHz	>20x10 ⁻¹⁸ J
Ultravioleta extremo	<200 nm	>1,5 PHz	>993x10 ⁻²¹ J
Ultravioleta cercano	<380 nm	>789 THz	>523x10 ⁻²¹ J
Luz visible	<780 nm	>384 THz	>255x10 ⁻²¹ J
Infrarrojo cercano	<2,5 μm	>120 THz	>79x10 ⁻²¹ J
Infrarrojo medio	<50 μm	>6,00 THz	>4x10 ⁻²¹ J
Infrarrojo lejano	<1 mm	>300 GHz	>200x10 ⁻²⁴ J
Microondas	<30 cm	>1 GHz	>2x10 ⁻²⁴ J
Ultra Alta Frecuencia Radio	<1 m	>300 MHz	>19.8x10 ⁻²⁶ J
Muy Alta Frecuencia Radio	<10 m	>30 MHz	>19.8x10 ⁻²⁸ J
Onda Corta Radio	<180 m	>1,7 MHz	>11.22x10 ⁻²⁸ J
Onda Media Radio	<650 m	>650 kHz	>42.9x10 ⁻²⁹ J
Onda Larga Radio	<10 km	>30 kHz	>19.8x10 ⁻³⁰ J
Muy Baja Frecuencia Radio	>10 km	<30 kHz	<19.8x10 ⁻³⁰ J

2.4 Radiación láser

La palabra láser designa a todos aquellos dispositivos que generan un haz de luz coherente como consecuencia de una emisión inducida o estimulada. Su nombre se debe a un acrónimo del inglés laser (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation - "Amplificación de Luz por Emisión Estimulada de Radiación").

La radiación puede ser definida como la transmisión de energía de un punto del espacio a otro, con o sin la intervención de un material que actúe como medio. Puede propagarse a través del espacio que contiene materia en forma de gases, líquidos o sólidos. Al entrar en estos medios del espacio libre, en general, la radiación electromagnética, cambiará de dirección y su velocidad de propagación.

2.5 Aplicaciones de los polímeros conductores.

Las aplicaciones de los polímeros conductores son tan numerosas y variadas que resulta prácticamente imposible resumirlas. Los polímeros conductores que son generados mediante métodos electroquímicos, pueden ser utilizados en aplicaciones tecnológicas como el desarrollo energético, baterías, sensores biológicos, fibras ópticas, dispositivos optoelectrónicos y diodos LED. Por otra parte éstos también afectan de manera positiva el área de farmacología y biomedicina.

Biosensores. El término biosensor hace referencia a un sistema analítico formado por un elemento biológico inmovilizado que actúa como fase sensorial y, un sistema transductor fisicoquímico. La posibilidad de utilizar transductores electroquímicos, térmicos u ópticos hace que el número de configuraciones y alternativas para resolver los problemas analíticos sea muy amplio.

Adhesivos poliméricos. Los adhesivos poliméricos son aislantes o conductores. Se dividen en termoendurecibles y termoplásticos. El desarrollo de los adhesivos termoplásticos aparece como solución al problema de la reparación, y la adhesión

sobre circuitos flexibles. Teniendo en cuenta la estructura de las partículas metálicas dispersas en el polímero puede ser isotrópico o anisotrópico.

Ventanas inteligentes. Permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, coches, aviones, etc. la más utilizada es una estructura de tres capas C/D/E. La oxidación del polímero provoca un cambio del color (de amarillo claro a azul en polipirrol) e incrementa su reflectividad (capa C). La simultánea reducción del óxido (capa E) provoca un cambio similar de incoloro a azul (óxido de wolframio). La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente (capa D).

Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que atraviesa la ventana desciende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.

La intensidad puede ser controlada manual o automáticamente mediante la conexión de un suministrador de potencial con un fotomultiplicador a través de un microprocesador y un programa que defina el nivel de intensidad requerido. Cuando anochece la luz no es suficiente para mantener la iluminación adecuada (estando el polímero en estado reducido) se conecta automáticamente la luz eléctrica y se controla la intensidad hasta alcanzarse el nivel adecuado.

Los parámetros técnicos más importantes son: el porcentaje de variación de la absorción entre los estados oxidado y reducido, y el tiempo de respuesta. El primer parámetro está relacionado con la capacidad de almacenamiento de carga en la película. El tiempo de transición está relacionado con las velocidades de oxidación/reducción, controladas por procesos de relajación.

Filtros ópticos. Un cambio en el estado de oxidación incluye un filtro para un nuevo color. Son necesarios polímeros que pasen a través de diferentes colores bien definidos (anilinas, tiofenos, etc.) o capaces de grandes variaciones de absorción en diferentes zonas del IR.

Materiales inteligentes. Las aplicaciones más importantes desde este punto de vista son los actuadores, sensores y transductores. Todos ellos están basados en

las propiedades redox. Los actuadores más importantes se basan en aumentos/descensos de la longitud de la cadena polimérica durante la oxidación/reducción capaces de abrir y cerrar un circuito eléctrico. Los sensores y transductores se basan en cambios de la conductividad, o del color, cuando cambia el estado de oxidación, en la transformación de una señal química en eléctrica por oxidación o reducción del material.

CAPÍTULO 3

SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE PELÍCULAS DE P3OT

En este trabajo de investigación las síntesis fueron realizadas por el método oxidativo (químico). Las síntesis a comparar fueron realizadas a diferentes potencias de radiación láser así como también, se llevó a cabo la síntesis tradicional sin radiación.

3.1 Materia prima

Los reactivos utilizados en la síntesis del poli(3-octiltiofeno) (3OT) en el laboratorio se especifican en la tabla 2.

Tabla 2 Especificaciones y características de la materia prima

Reactivo	Fórmula química	Especificaciones	Proveedor
3-Octil Tiofeno	$C_{12}H_{18}S$	97% de pureza P.M=196.36 g/mol Densidad=0.92	SigmaAldrich.Inc.
Cloruro de fierro III	$FeCl_3$	98% de pureza P.M= 162.21g/mol	SigmaAldrich.Inc.
Cloroformo	$CHCl_3$	99.7% de pureza P.M=119.38 g/mol	J.T Baker
Acetona	$(CH_3)_2CO$	99.7% de pureza P.M=58.08 g/mol	J.T Baker
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	99.9% de pureza P.M=92.14 g/mol	J.T Baker
Metanol	CH_3OH	99.9% de pureza P.M=32.04 g/mol	Fermont
Hidróxido de Amonio	NH_4OH	28-30% de pureza P.M= 58.08 g/mol	J.T Baker

Ácido Clorhídrico	HCl	36.5-38.0% de pureza P.M=36.46 g/mol	J.T Baker
EDTA (Ácido etilendiaminotetra acético)	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	99.4% de pureza P.M=292.24 g/mol	SigmaAldrich.Inc.

3.2 Destilación del monómero 3OT

Para llevar a cabo la síntesis es necesario que el monómero esté destilado, para ello, se utiliza un microdestilador Kugel-Rohr de Aldrich. El monómero es colocado dentro de un matraz bola, posteriormente se ensambla el equipo como se muestra en la Figura 3.1. La temperatura es aumentada gradualmente hasta llegar a los 120°C y a una presión de 3.5 mm de Hg. Se coloca hielo seco con la finalidad de condensar el monómero ya destilado.

Al término de la destilación el reactivo presentó un color transparente de consistencia aceitosa y olor propio del monómero.



Figura 3.1 Destilación del producto en el micro destilador

3.3 Síntesis química del poli(3-octilfiofeno) (P3OT)

La técnica que se siguió para la obtención de P3OT fue la siguiente:

Se lavó el material y se puso a secar en el horno por 15 horas a 80 °C con la finalidad de secarlo y quede libre de residuos.

Se preparó la cámara de guantes; es decir fue purgada con nitrógeno para poder utilizarse.

Se introdujeron los reactivos, así como el material dentro de la cámara, se pesaron los 1.34g de FeCl_3 al 97% correspondiente para cada síntesis (Tabla 3), se colocaron dentro de un matraz bola y se cubrieron los matraces con un tapón. En el tubo de ensayo se midió el monómero (3OT) con la micropipeta, se agregó dentro del tubo y se tapó con un tapón septum.



Figura 3.2 Cámara de guantes

Después se sacaron el matraz y el tubo de la cámara y se llevaron a la campana de extracción. Por medio de una cánula se le agregaron al matraz que contenía el FeCl_3 el cloroformo (mezcla 1), después al tubo que contenía el monómero se le agregó el cloroformo (mezcla 2) y se pusieron en agitación ambos por separado durante 30 minutos, transcurrido este tiempo por medio de una cánula se agregó la mezcla 2 a la mezcla 1. La mezcla se agita por 24 hrs a temperatura ambiente.

Tabla 3 Reactivos utilizados para cada síntesis

Tipo de síntesis	Mezcla 1	Mezcla 2	Tiempo de radiación	Duración de la síntesis
Síntesis química	1.34 g FeCl ₃ con 6 ml de CHCl ₃	1ml de monómero 3OT con 4 ml de CHCl ₃	N/A	24 horas

Una vez terminada la agitación se agregan 200 ml de metanol y nuevamente se pone en agitación durante 30 min, en este paso el polímero precipita (Figura 3.3)



Figura 3.3 Precipitación del polímero en metanol

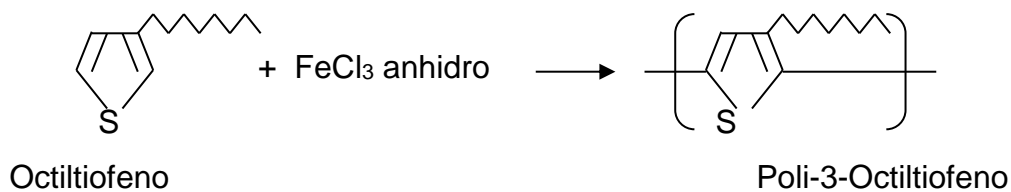
Posteriormente la mezcla se filtró para obtener el precipitado al cual se le realizaron lavados con metanol, ácido clorhídrico al 10%, acetona, hidróxido de sodio al 10 %, EDTA y por último agua destilada. Cada lavado se realizó 3 veces (Figura 3.4).



Figura 3.4 Lavados con NH_4OH para eliminar iones cloruro y con EDTA para eliminar iones férricos

El precipitado ya lavado se puso a secar en el horno a 55°C por 12 horas para realizar la extracción.

La reacción que se lleva a cabo es la siguiente:



Proceso de Extracción

Separación de la parte soluble del polímero (en cloroformo) de la parte insoluble.

- El precipitado ya pesado y seco se introdujo dentro del dedo.
- Posteriormente este se introduce dentro del extractor soxhlet.
- En un matraz correspondiente a dicho extractor se introdujo un agitador magnético y luego se vertieron 100 mL de cloroformo, este se une al extractor soxhlet como se muestra en la figura 3.5:



Figura 3.5 Extracción de la parte soluble del polímero

Ya terminada la separación de las 2 partes del polímero (parte soluble de la insoluble), se desmonta el equipo. El polímero se separa de la mezcla por evaporación del solvente y se pesa para calcular su peso.

3.4 Síntesis de P3OT asistida por láser

Para llevar a cabo la síntesis con radiación se necesita tener el arreglo experimental, el cual consta de una laser verde (532 nm) y una parrilla de agitación donde se llevarán a cabo las mezclas y posteriormente la síntesis como se muestra en la Figura 2.6.

3.4.1 Láser Verdi

El material es lavado y secado siguiendo la misma metodología anterior. Se prepararon dos tubos, uno que contenía el FeCl_3 y el otro que contenía el monómero en la cámara de guantes, posteriormente se agregó el cloroformo correspondiente. Una vez adicionado el solvente a ambos tubos, se pusieron en agitación durante media hora; al término de este periodo por medio de una cánula se agregó la mezcla del monómero con cloroformo a la mezcla del FeCl_3 disuelto en cloroformo. El tiempo total de mezclado fue de aproximadamente 2 minutos y fue el mismo para todas las síntesis. Terminado este proceso, se le hace irradiar con láser de forma puntal y para cada síntesis se variaron las potencias de radiación (desde 0.5W hasta

3W) durante un periodo de 10 minutos, esto se lleva a cabo a temperatura ambiente y en agitación constante.

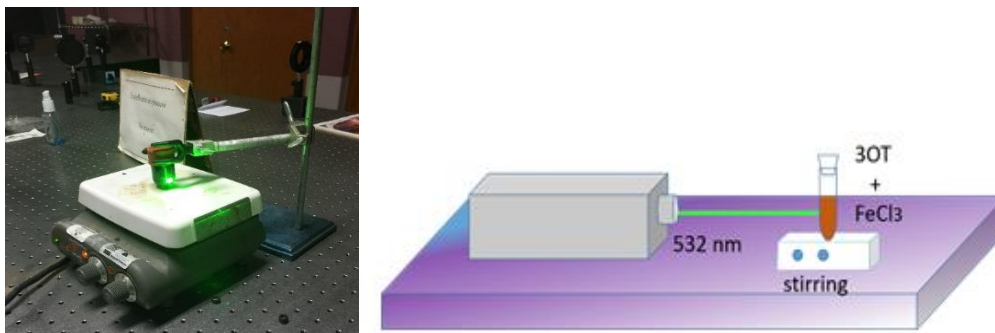


Figura 3.6 Arreglo experimental de la síntesis asistida por láser Verdi (532 nm)

En la Tabla 4 se muestran las cantidades y condiciones en las que se llevaron a cabo las síntesis con radiación láser.

Tabla 4 Reactivos utilizados para cada síntesis

Tipo de síntesis	Mezcla 1	Mezcla 2	Tiempo de radiación	Duración de la síntesis
0.5 W 1 W 1.5 W 2 W 2.5 W 3 W	1.34 g FeCl ₃ con 6 ml de CHCl ₃	1ml de monómero 3OT con 4 ml de CHCl ₃	10 minutos	12 minutos

3.5 Formación de películas por la técnica de spin-coating

La técnica de spin-coating es utilizada para la formación de películas delgadas que van desde micras hasta nanómetros. El fenómeno físico detrás de la obtención de

películas delgadas es la fuerza centrífuga que actúa sobre el fluido, cuando éste se encuentra rotando. La fuerza centrífuga a la que se ve sometida la muestra durante el proceso es la causante de la homogeneidad de la superficie de la película así como de su espesor.

Esta técnica comprende cuatro etapas de operación: deposición, rotación acelerada, rotación desacelerada y evaporación.

Durante la etapa de deposición, el exceso de líquido es dispersado sobre la superficie del sustrato. En la etapa de aceleración, el líquido fluye radialmente hacia fuera debido a la aceleración centrífuga y en la etapa de desaceleración, el exceso de líquido fluye hacia el perímetro de la película formando unas pequeñas gotas del compuesto. En la etapa final, tiene lugar la evaporación, convirtiéndose en el principal mecanismo de adelgazamiento de la película [30, 31].

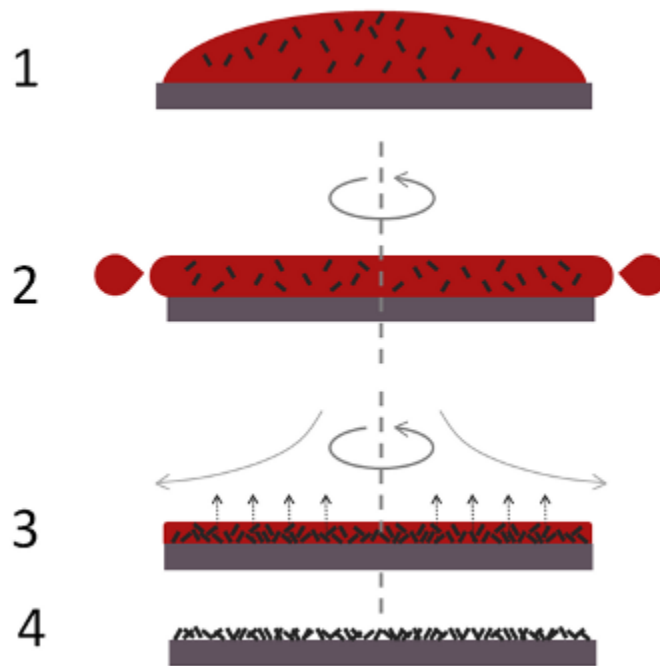


Figura 3.7 Etapas de formación de películas por spin coating

El grosor y otras propiedades de las películas dependerán de los parámetros programados.

En este caso, los parámetros utilizados en la elaboración de las películas por la técnica spin-coating fueron:

- 3000 rpm
- Tiempo: 1min 30 seg
- Atmósfera de Nitrógeno
- Sustrato: Vidrio corning

3.6 Caracterización fisicoquímica de los P3OTs

Para realizar un análisis detallado de cada una de las propiedades de los polímeros resultantes, las películas semiconductoras se caracterizaron por medio de las siguientes técnicas:

- Espectroscopía UV- Vis - IR cercano
- Resonancia Magnética Nuclear de protón (RMN ^1H)
- Cromatografía de permeación en gel (GPC)
- Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)
- Análisis Termogravimétrico (ATG)
- Espectroscopía Infrarroja (FTIR)
- Elipsometría
- Fotoluminiscencia
- Rayos X

Para las técnicas espectroscopía de UV- Vis - IR cercano, MFA, elipsometría, rayos X y fotoluminiscencia los polímeros se deben analizar depositados en un sustrato; en este caso en vidrio Corning, mientras que para GPC y ATG la película se analiza directamente al término de la síntesis.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

4.1 Espectroscopía UV-Vis-IR cercano

La espectrofotometría consiste en la medida de absorción de radiaciones electromagnéticas por una muestra, en función de la longitud de onda. Brinda información sobre las transiciones electrónicas [17].

Los grupos responsables del fenómeno de absorción son denominados cromóforos, y suelen ser a menudo grupos con dobles enlaces. La sustitución o los cambios estructurales en los compuestos orgánicos producen cambios en la intensidad y en la longitud de onda de las bandas de absorción.

La figura 4.1 muestra los espectros de absorbancia óptica de las películas de P3OT; para la síntesis tradicional y para las síntesis asistidas por láser a diferentes potencias.

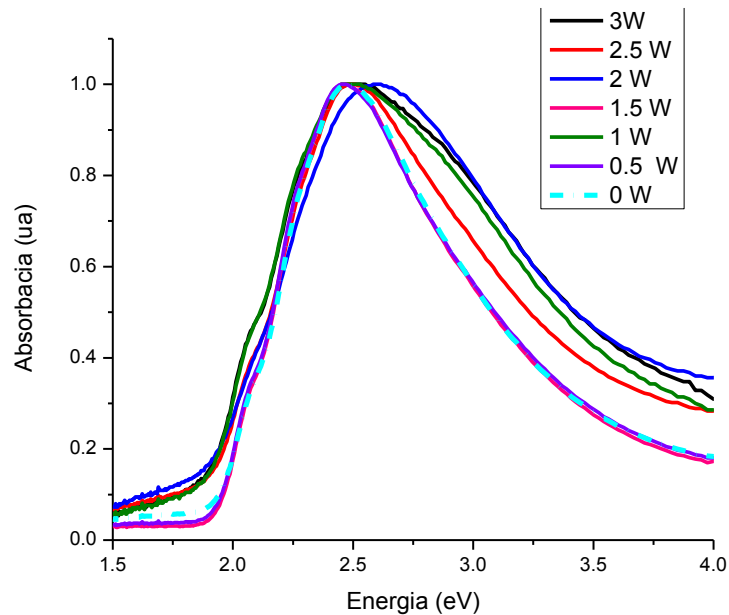


Figura 4.1 Espectros de absorción óptica de las películas de P3OT elaboradas por medio de spin-coating

Los resultados obtenidos muestran que para la síntesis tradicional se obtiene un pico máximo de absorción a 498nm (2.48 eV) característico de la transición $\pi-\pi^*$ debido a las transiciones entre la banda de valencia y la banda de conducción.

Los espectros obtenidos para las síntesis a 0.5 y 1.5 W son muy similares al espectro que se obtiene con la síntesis tradicional (sin radiación), sin embargo están ligeramente desplazados ya que sus picos máximos de absorción se obtienen a 504 nm (2.46 eV).

La muestra obtenida a 2.5 W de potencia muestra un espectro un poco más ancho que las anteriores, y su pico máximo de absorción es a 500 nm (2.48 eV).

Los resultados obtenidos para las síntesis a 1, 2 y 3 W son las que presentan una mayor abertura en el espectro lo que refiere que las cadenas del polímero obtenido no son tan uniformes. Los picos máximas de dichas síntesis se encuentran en 498 nm, 478 nm y 494 nm respectivamente.

Todas las muestras sintetizadas por polimerización oxidativa asistida por láser presentan una brecha de energía similar a la muestra de referencia (1.97 eV), con el valor más bajo para la muestra de 1 W (1.93 eV), que es indicativo de una mayor conjugación polimérica.

De acuerdo a Singh et al. [48], la energía requerida es menor cuando hay un mayor ordenamiento de las cadenas poliméricas, en las películas sintetizadas por spin-coating, cuando el espesor de la película decrece probablemente el ordenamiento de las cadenas poliméricas se incrementa.

4.2 Regiorregularidad de los P3OT's sintetizados

La resonancia magnética nuclear (RMN) [32] es el método espectroscópico más poderoso y utilizado para la determinación de la estructura molecular en disolución, en líquidos puros y en gases.

La RMN se puede observar únicamente en compuestos que tengan elementos con núcleos magnéticos (aquellos cuyo espín nuclear sea distinto de cero).

Se muestra el espectro de ^1H RMN obtenidos para la síntesis química de P3OT (Figura 4.2).

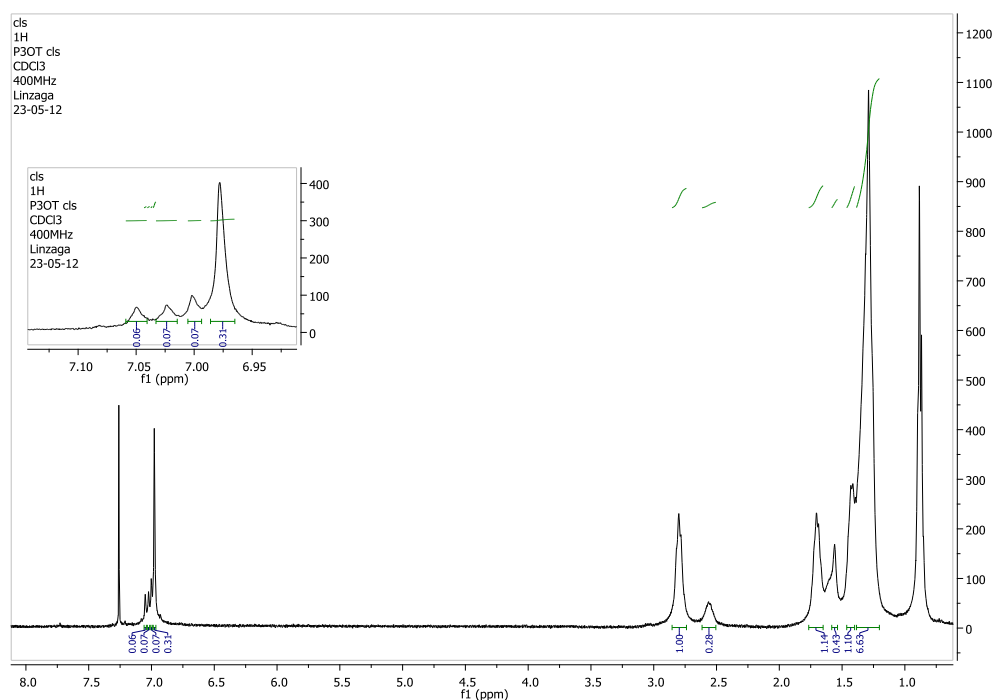


Figura 4.2 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT química

También se muestran los espectros de ^1H RMN del P3OT obtenidos variando la potencia de radiación del láser (figuras 4.3 - 4.8).

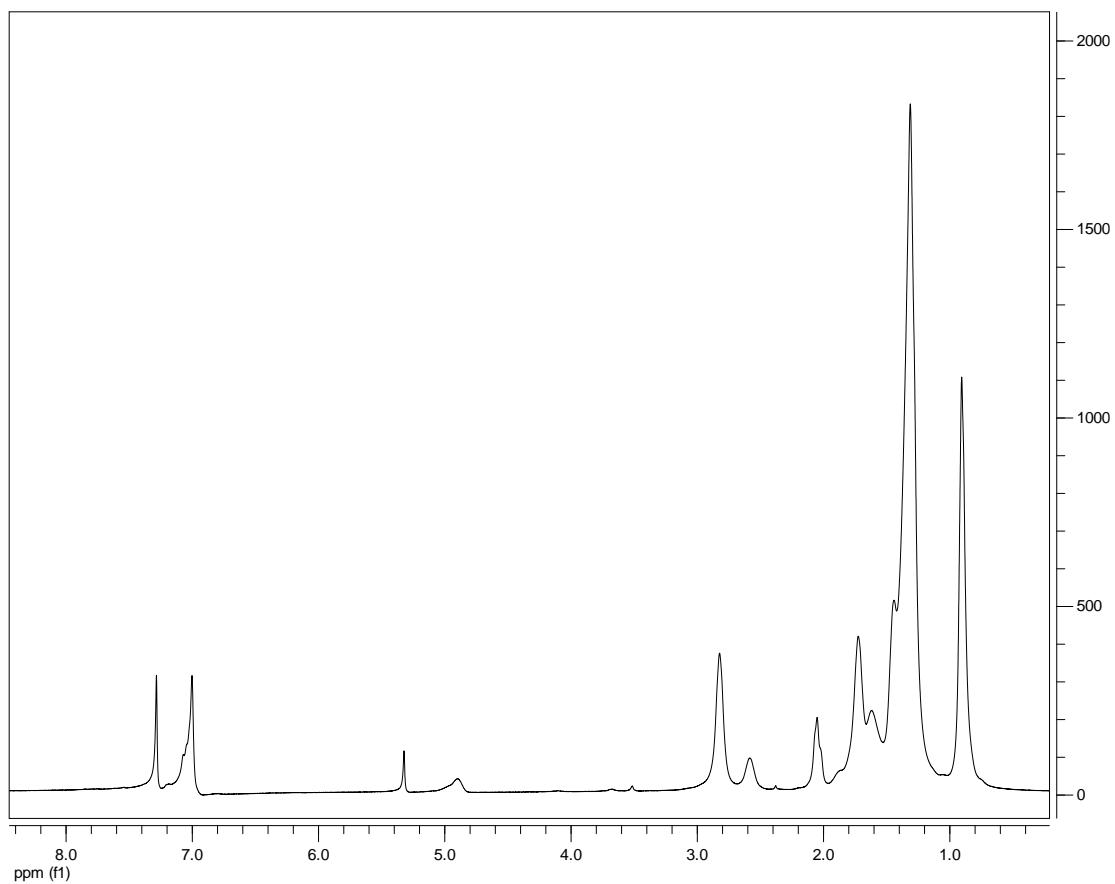


Figura 4.3 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 0.5 W

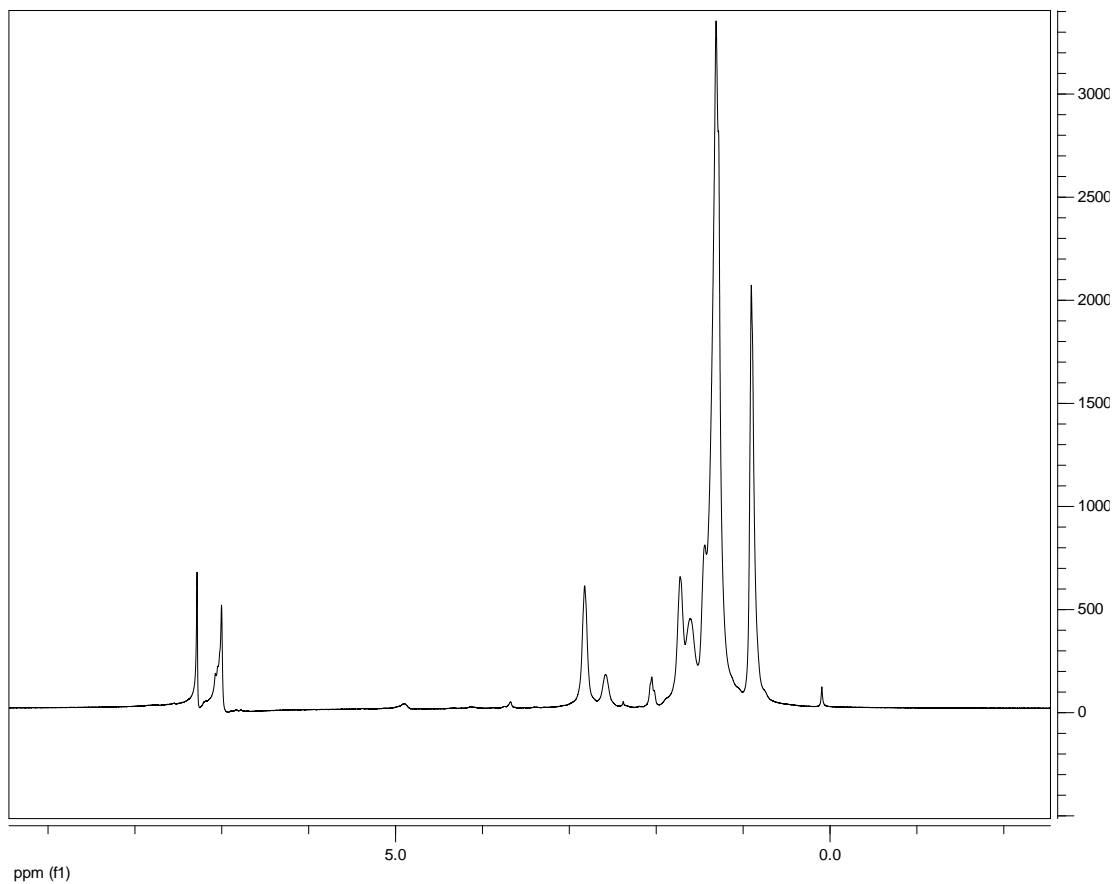


Figura 4.4 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 1 W

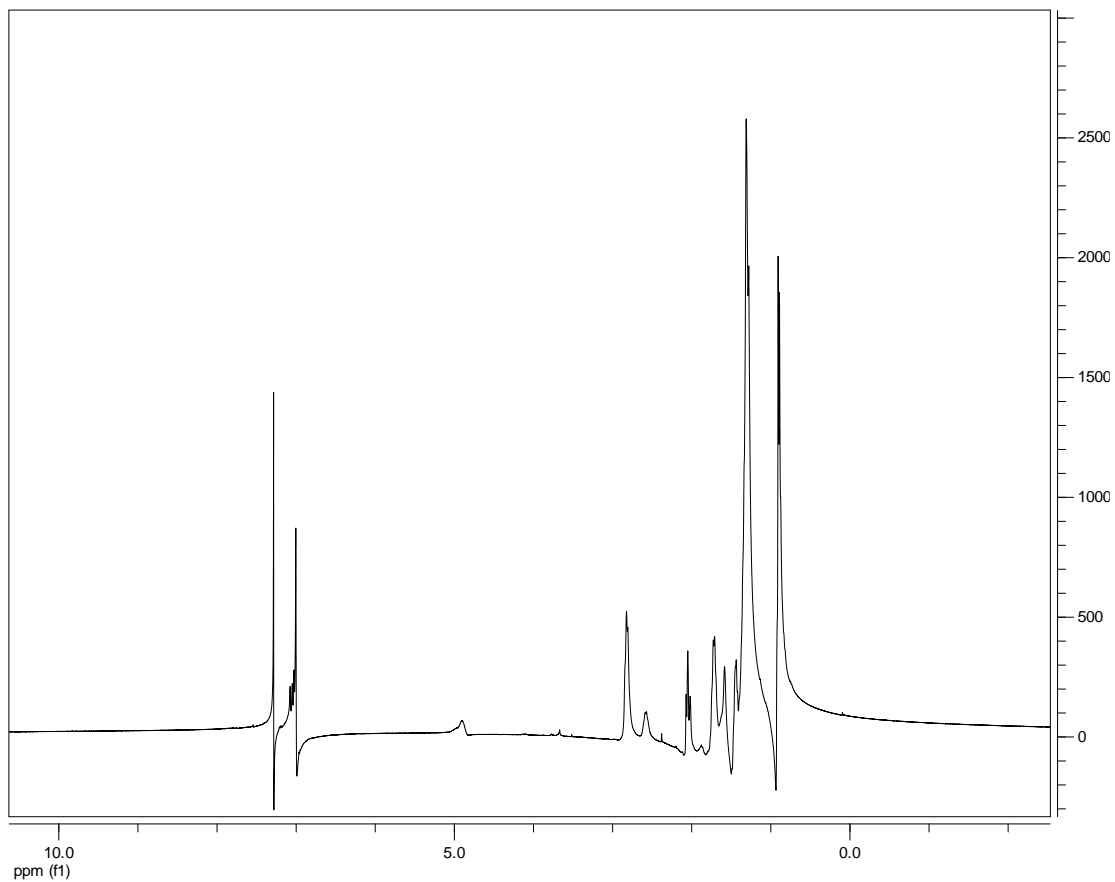


Figura 4.5 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 1.5 W

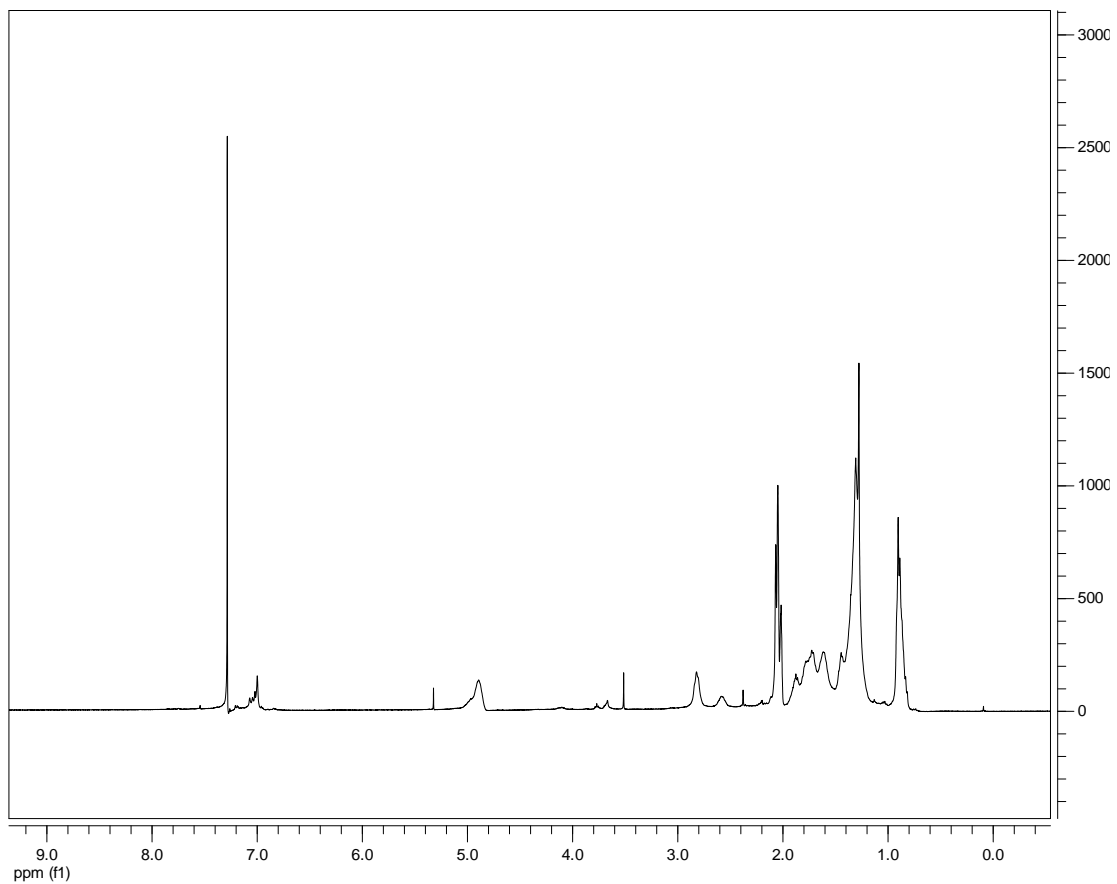


Figura 4.6 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 2 W

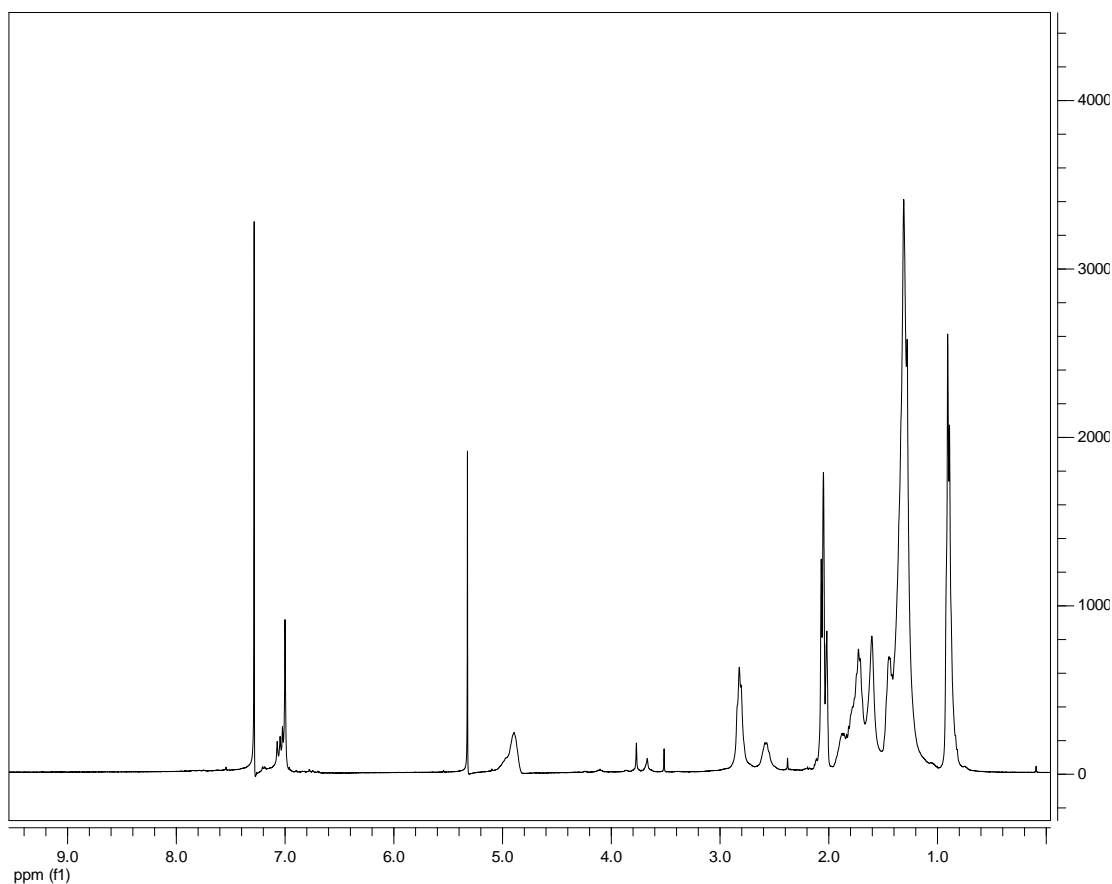


Figura 4.7 Espectro de ^1H RMN de la síntesis de P3OT asistida por láser a una potencia de 3 W

Para cada uno de los espectros obtenidos aparecen señales amplias entre 2.5 y 3.0 ppm que corresponden al $\text{CH}_2\alpha$ que está directamente unido al anillo tiofeno. La señal de 2.8 ppm corresponde a la configuración de las diadas, cabeza-cola (*Head-Tail*, **H-T**) y la de 2.55 corresponde a la de cabeza-cabeza (*Head-Head*, **H-H**). La integral de estas señales da el porcentaje de cabeza-cola y cabeza-cabeza en la muestra de P3OT [34].

Un cuidadoso análisis de las triadas es necesario para obtener la información regioquímica de los productos del P3OT. De acuerdo a recientes reportes, [35] las señales entre 6.9 y 7.1 ppm corresponden a los protones en la posición 4 del anillo del tiofeno, revelando la configuración y por lo tanto la información regioquímica del polímero. Cada pico corresponde a un diferente tipo de secuencia trimérica de los anillos tiofénicos: cabeza/cola-cabeza/cola (*head/tail-head/tail*, **HT-HT**) ($\delta = 6.98$),

cola/cola-cabeza/cola (*tail/tail-head/tail*, **TT-HT**) ($\delta = 7.00$), cabeza/cola-cabeza/cabeza (*head/tail-head/head*, **HT-HH**) ($\delta = 7.02$), y cola/cola-cabeza/cabeza (*tail/tail-head/head*, **TT-HH**) ($\delta = 7.05$).

Se observó variación en el porcentaje de las señales de diadas con respecto a cada espectro, como se muestra en la tabla 5

Tabla 5 Porcentaje de diadas correspondientes a las diferentes síntesis de P3OT

Síntesis	Diadas (%)	
	H-T	H-H
s/laser	78.12	21.88
0.5 W	73.53	26.47
1.0 W	68.49	31.51
1.5 W	78.74	21.26
2.0 W	69.45	30.55
2.5 W	63.29	36.71
3.0 W	74.07	25.93

4.3 Obtención de los pesos moleculares y polidispersidad del P3OT

La Cromatografía de Permeación en Gel (Gel Permeation Chromatography, GPC) [34, 36-40] es también conocida como Cromatografía de Exclusión por Tamaño (Size Exclusion Chromatography, SEC). Es la técnica basada en la separación, está basada estrictamente en el tamaño de las moléculas en solución y no en una interacción con el empaquetamiento de la columna (procesos como adsorción, partición, etc). Proporciona la distribución completa de pesos moleculares de una muestra y sus distintos promedios.

En las figuras 4.9 a la 4.15 se muestran las distribuciones de pesos moleculares y los valores promedio de los diferentes pesos moleculares, así como la polidispersidad de los diferentes P3OT sintetizados.

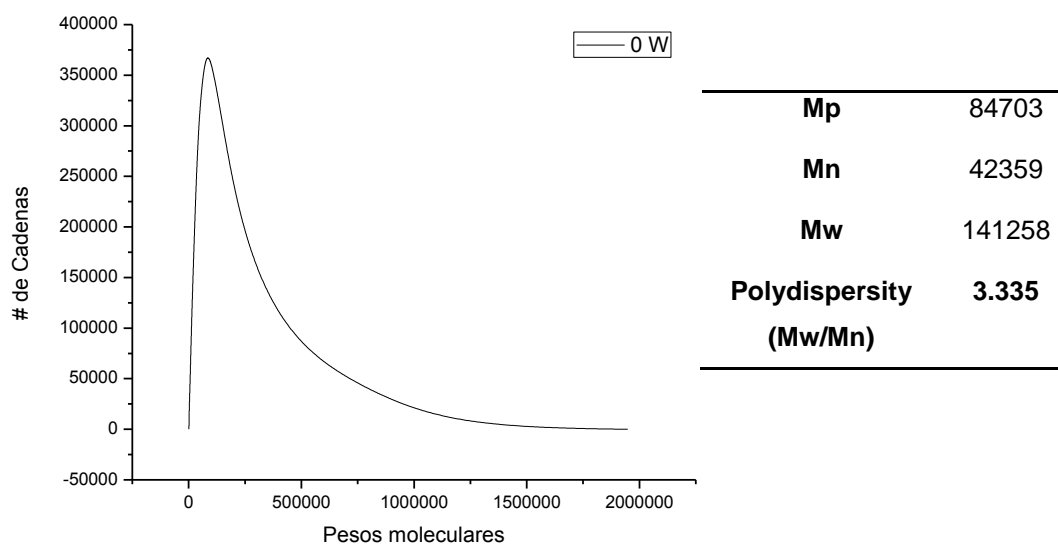


Figura 4.8 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT sin radiación

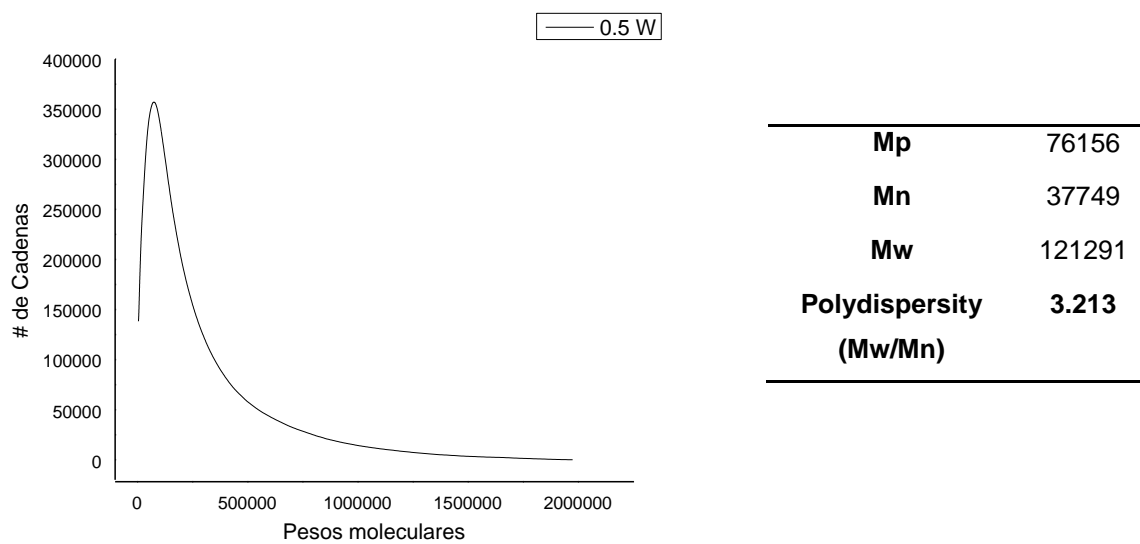
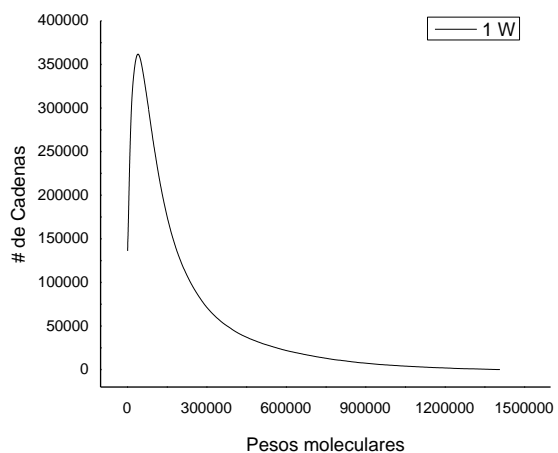
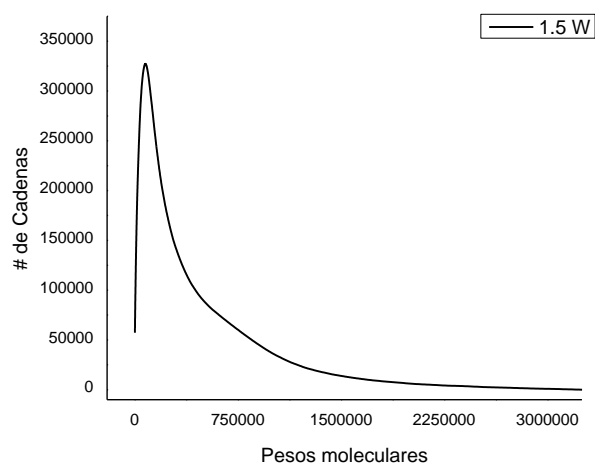


Figura 4.9 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 0.5 W de potencia



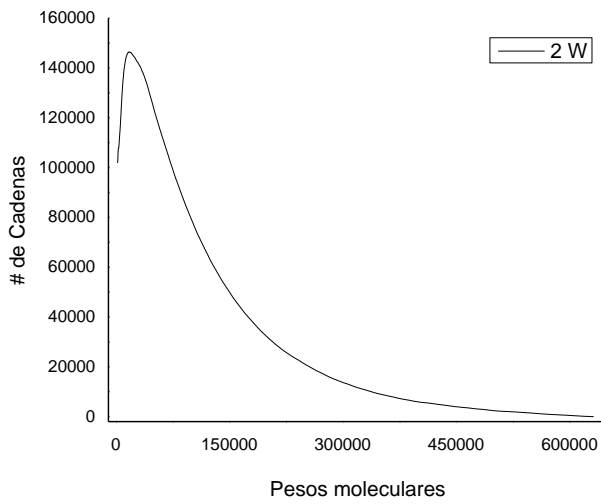
Mp	41589
Mn	17908
Mw	79428
Polydispersity (Mw/Mn)	4.435

Figura 4.10 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 1 W de potencia



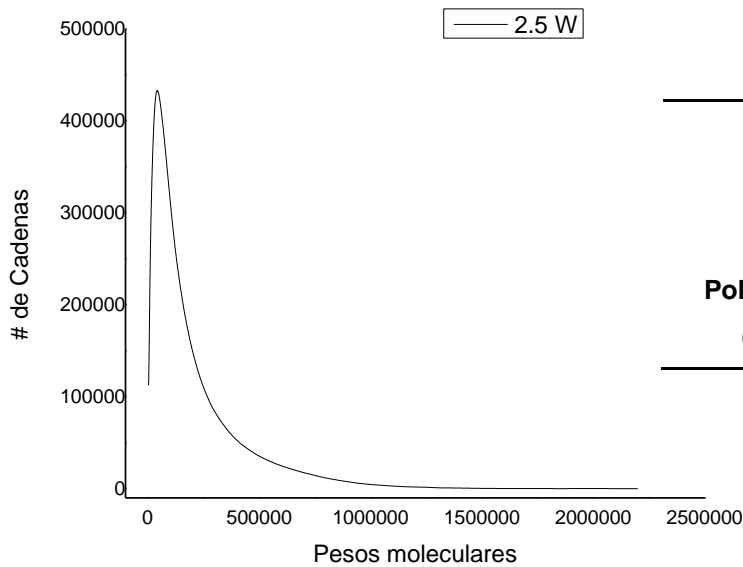
Mp	77921
Mn	28526
Mw	153695
Polydispersity (Mw/Mn)	5.388

Figura 4.11 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 1.5 W de potencia



Mp	17363
Mn	12337
Mw	50227
Polydispersity (Mw/Mn)	4.071

Figura 4.12 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT a 2 W de potencia



Mp	42564
Mn	25952
Mw	85806
Polydispersity (Mw/Mn)	3.306

Figura 4.13 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT por síntesis asistida por láser a 2.5W de potencia

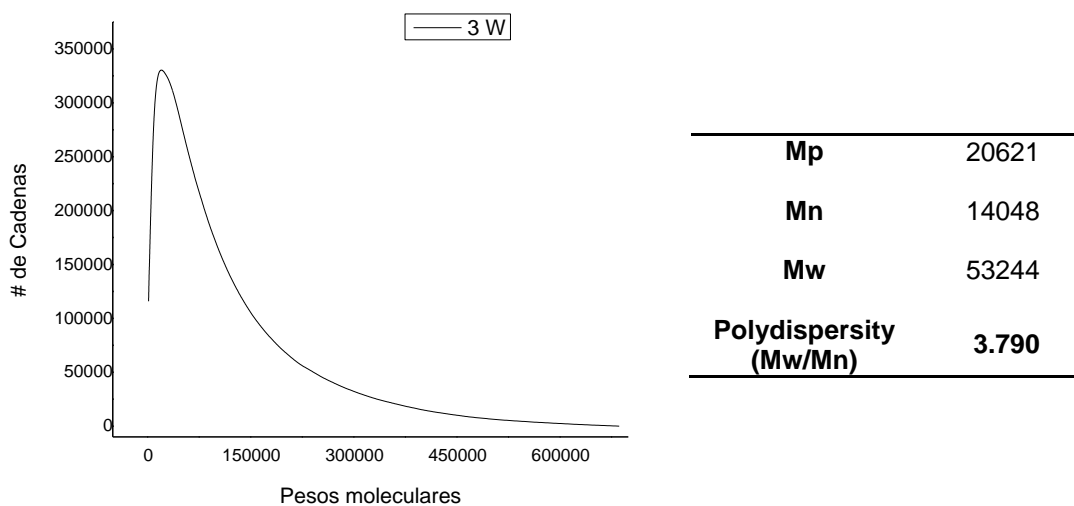


Figura 4.14 Gráfica de distribución de peso molecular del P3OT por síntesis asistida por láser a 3W de potencia.

En la tabla 3.2 se muestran la polidispersidad y los pesos moleculares promedio (Mn y Mw) para todas las síntesis realizadas.

Tabla 6 Comparación de las diferentes distribuciones de pesos moleculares (Mn y Mw) y polidispersidad

Muestra	Mn	Mw	Polydispersity (Mw/Mn)	DP_n (units)
s/laser	42359	141258	3.33	218
0.5 W	37749	121291	3.21	194
1.0 W	17908	79428	4.43	92
1.5 W	28526	153695	5.38	147
2.0 W	12337	50227	4.07	64
2.5 W	25952	85806	3.30	134
3.0 W	14048	53244	3.79	72

Como se puede observar en la tabla 6, el polímero de la síntesis a 1.5 W fue el que obtuvo una mayor polidispersidad y el P3OT de la síntesis a 0.5W mostró la menor polidispersidad, lo que implica que tiene un peso molecular más homogéneo que cualquier otro polímero.

Por otro lado se observó que el P3OT de la síntesis a 2W fue el que presentó el menor peso molecular M_n y el de mayor fue la síntesis química.

4.4 Estudio morfológico de las películas semiconductoras

La técnica de microscopía de fuerza atómica (MFA) en el modo tapping fue la que se utilizó para obtener la morfología de las películas obtenidas por las diferentes técnicas como fueron síntesis química, asistida con lámpara UV y asistida por láser.

En las figuras (3.17-3.23) se muestran las morfologías obtenidas por MFA de las películas de P3OT (sin dopar) para todas las síntesis, incluida la síntesis sin radiación.

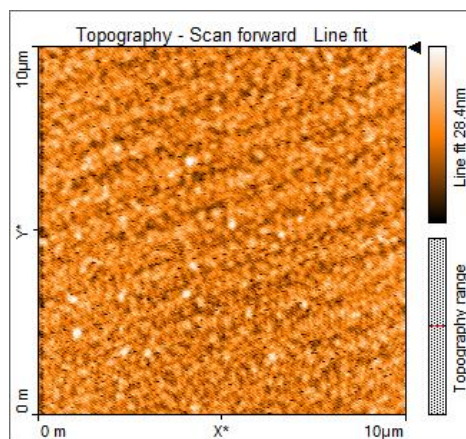


Figura 4.15 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis química

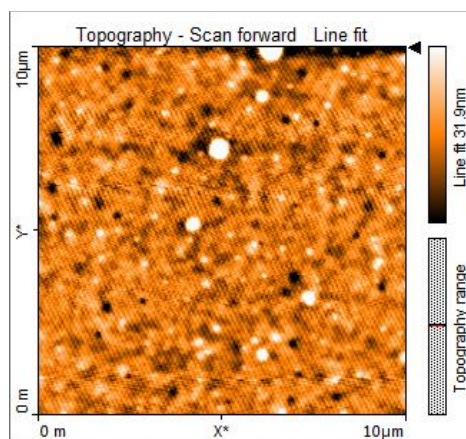


Figura 4.16 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 0.5W de potencia

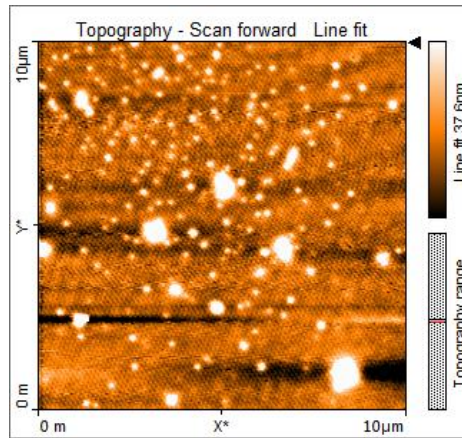


Figura 4.17 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 1W de potencia

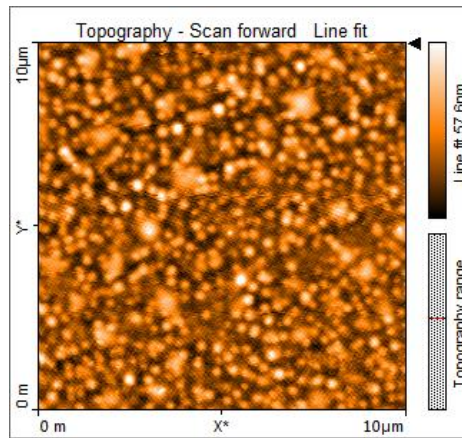


Figura 4.18 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 1.5 W de potencia

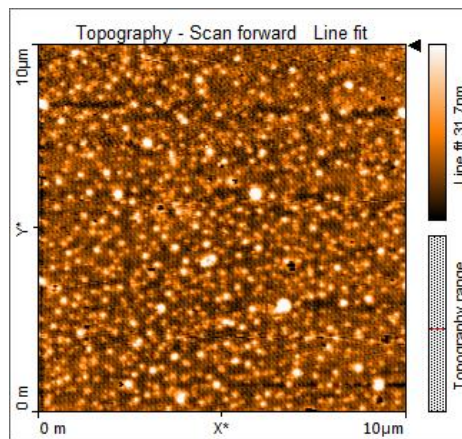


Figura 4.19 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 2 W de potencia

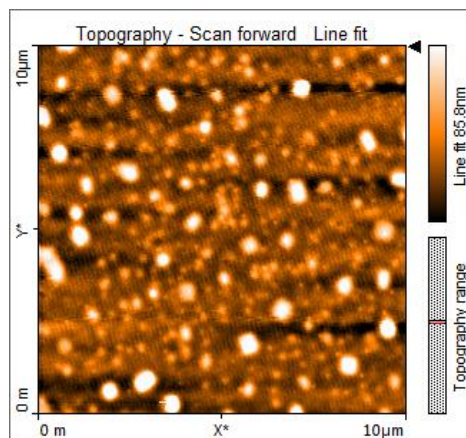


Figura 4.20 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 2.5 W de potencia

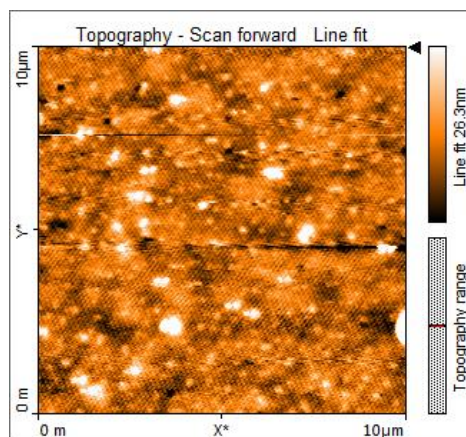


Figura 4.21 Micrografías de MFA correspondientes a la síntesis asistida por láser 3 W de potencia

Como se observa el método de síntesis tiene una influencia en la morfología, el P3OT sintetizado por el método químico (Figura 4.17) presentó un tamaño de grano menor que el P3OT obtenido de la síntesis asistida con láser.

Para las películas de polímero irradiado con láser, el tamaño de grano y la rugosidad aumentaron como resultado de proceso de calentamiento (Figura 4.18 y 4.23) La radiación aumenta la formación de aglomerados tal como se observa en la micrografía correspondiente a la síntesis de 2.5W (Figura 4.22).

4.5 Análisis termogravimétrico de los polímeros

Un análisis térmico constituye un grupo de técnicas en la que una propiedad de la muestra es monitoreada en función del tiempo o de la temperatura, mientras que la

temperatura de la muestra, cambia en forma programada, en una atmósfera determinada [40].

Las variaciones de la temperatura no siempre implican un cambio en la masa de la muestra, sin embargo existen cambios térmicos que si se acompañan de un cambio de masa, como la descomposición, la sublimación, la reducción, la desorción, la absorción, y la vaporización. Estos cambios pueden ser medidos con el analizador termogravimétrico [41].

Las figuras 4.23 – 4.29 muestran los termogramas para los diferentes P3OT sintetizados.

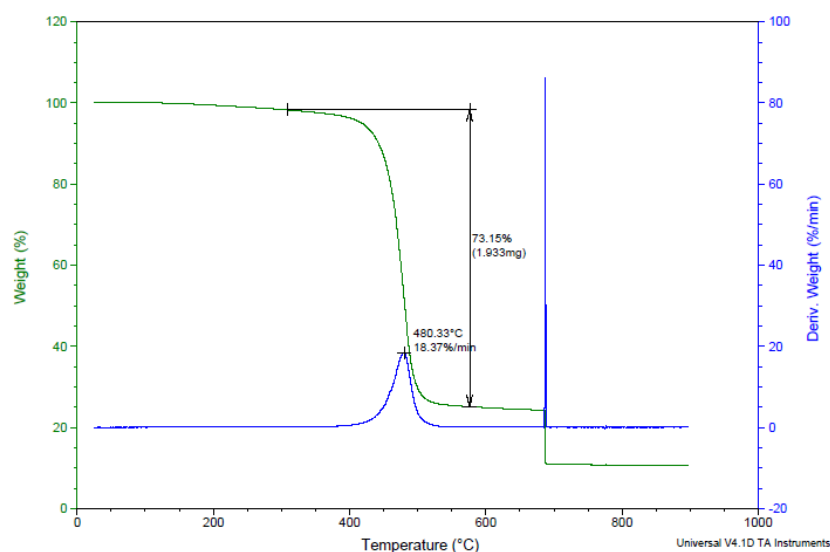


Figura 4.22 Termograma del P3OT para la síntesis química

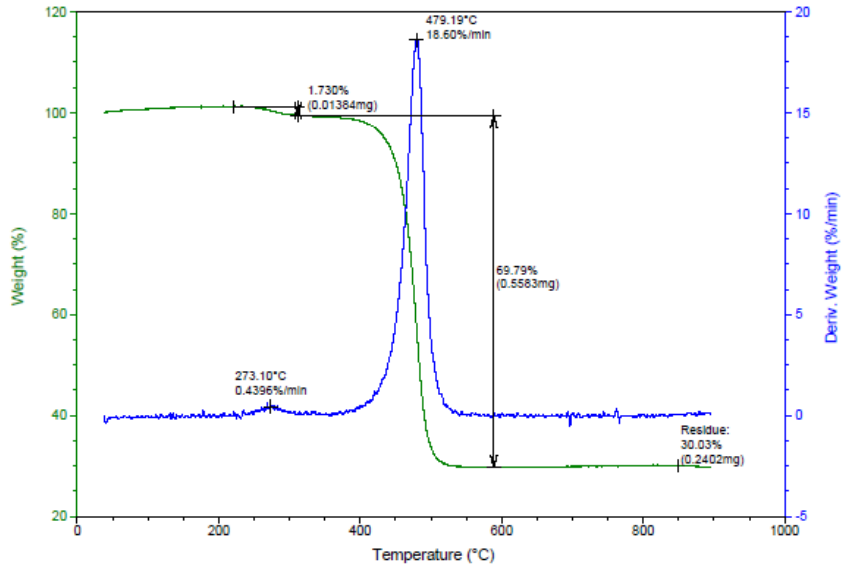


Figura 4.23 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 0.5W de potencia

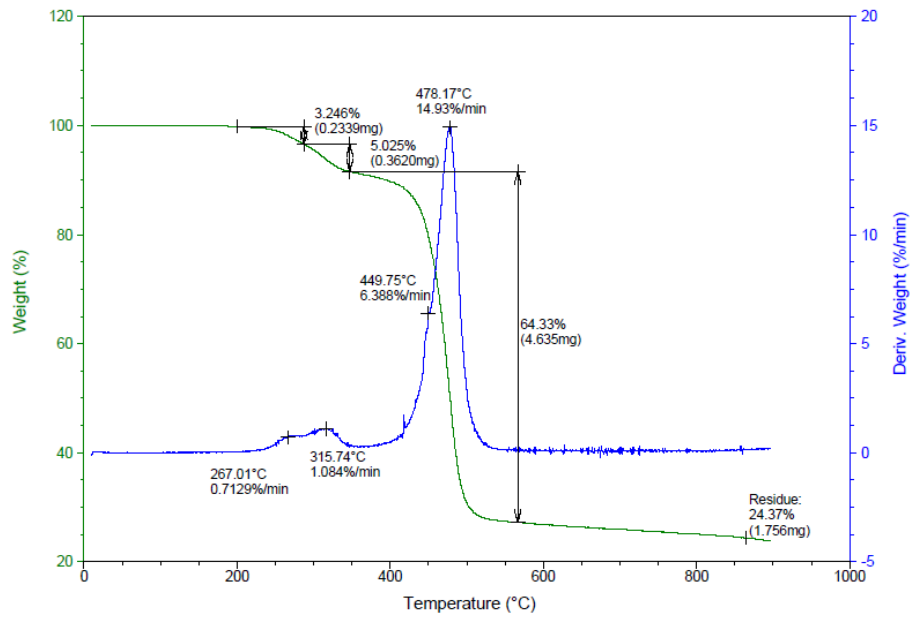


Figura 4.24 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 1W de potencia

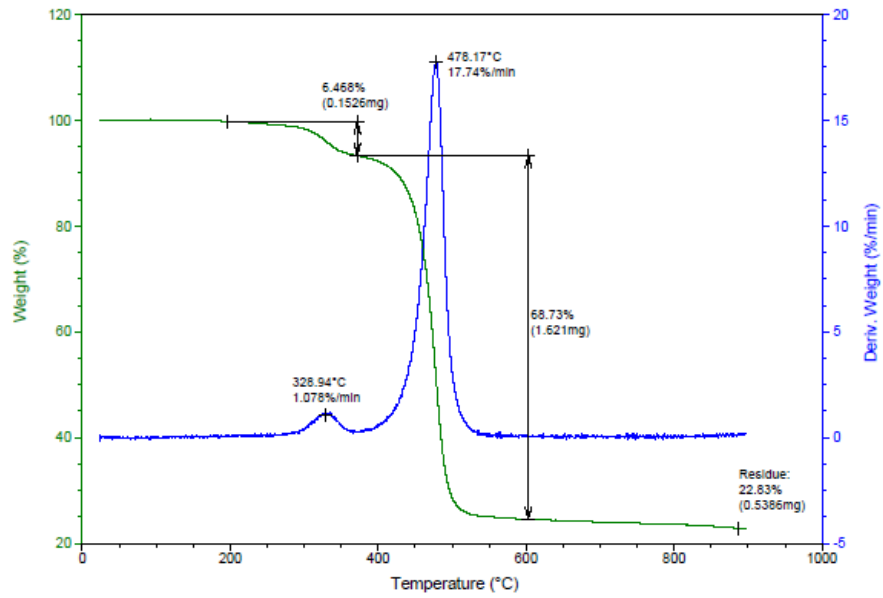


Figura 4.25 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 1.5W de potencia

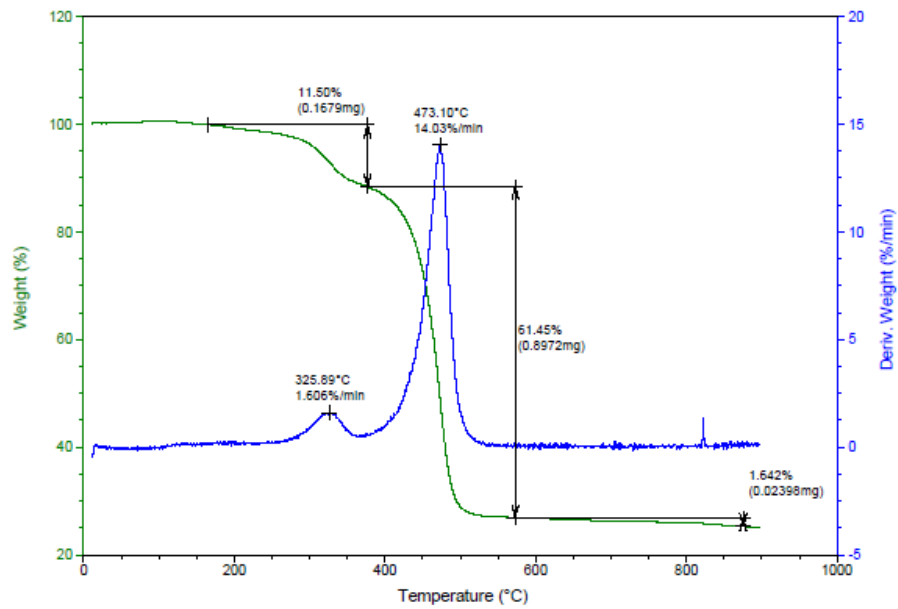


Figura 4.26 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 2W de potencia

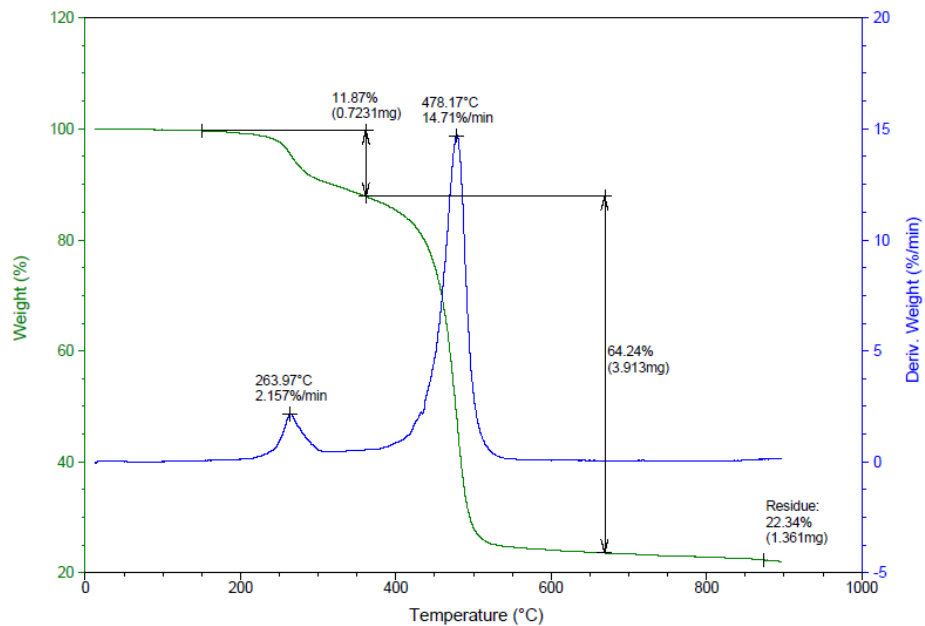


Figura 4.27 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 2.5W de potencia

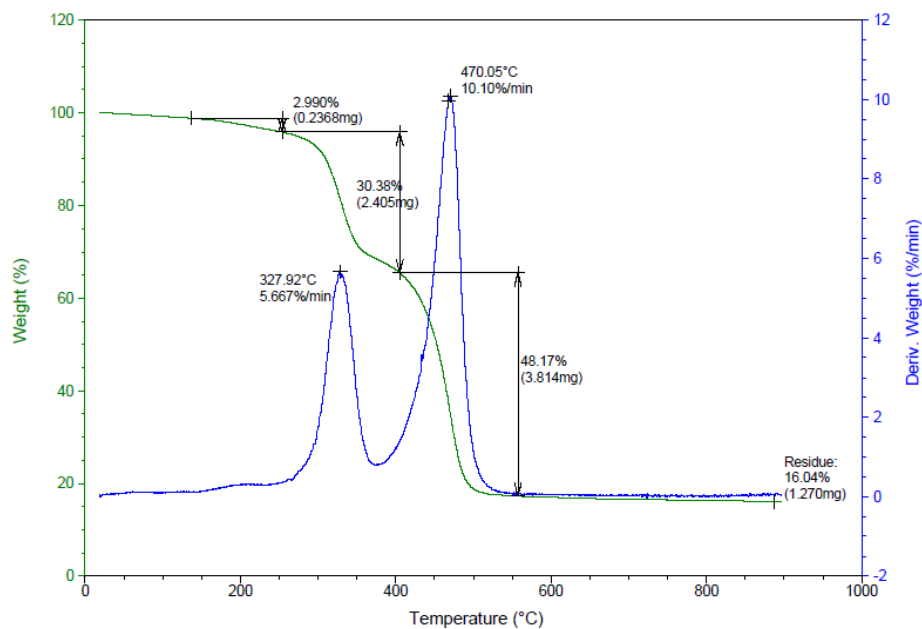


Figura 4.28 Termograma del P3OT para la síntesis con radiación a 3W de potencia

En la tabla 3.3, se muestran las temperaturas de descomposición para los diferentes P3OT sintetizados

Tabla 7 Comparación de las temperaturas de descomposición obtenidas para cada síntesis

Muestra	Temperatura
s/laser	480.33°C
0.5 W	479.19°C
1.0 W	478.17°C
1.5 W	478.17°C
2.0 W	473.10°C
2.5 W	478.18 °C
3.0 W	470.05°C

Como se muestra en la tabla 7, el método de síntesis también afectó en las temperaturas de descomposición de los polímeros, obteniendo una mayor temperatura de descomposición para el polímero sintetizado de manera química la menor temperatura de descomposición la mostró el P3OT sintetizado con láser a una potencia de 3W. Los polímeros que presentaron mayor estabilidad fueron los sintetizados por el método químico y el que presentó la menor estabilidad es la síntesis de láser a 3W probablemente se estén presentando algunos productos secundarios.

En las figuras 3.29 se muestra la estabilidad térmica de los polímeros analizados.

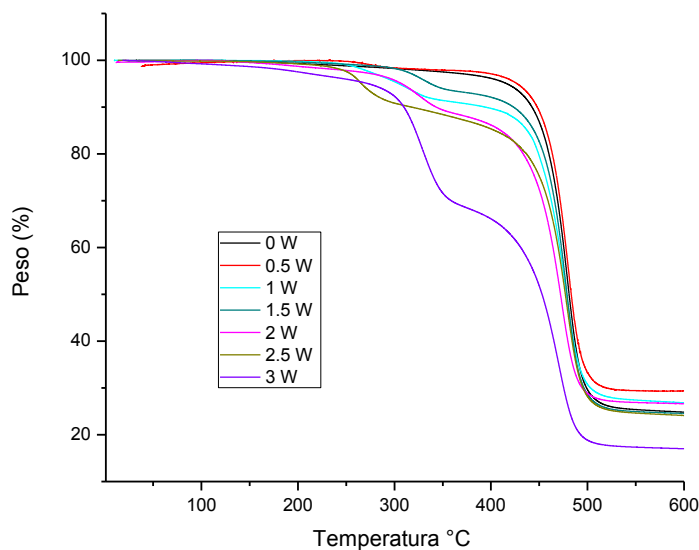
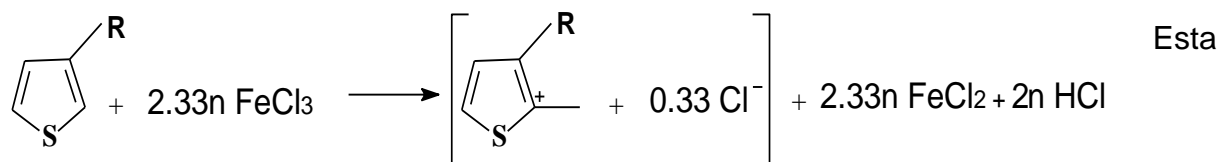


Figura 4.29 Termogravimetría de los polímeros sintetizados

Como se puede observar la radiación láser de más de 0,5 W durante la síntesis provocó una temperatura de descomposición masiva más baja. Se observa que, en general, el aumento de la potencia del láser produjo una temperatura de descomposición más baja. Asimismo, el porcentaje de la fracción de bajo peso molecular se incrementó con la potencia del láser. Las moléculas de tamaño / peso molecular más grandes observadas corresponden a muestras de referencia y de 0,5 W, donde sus temperaturas de descomposición son alrededor de 480 °C con 73.15% y 69.79% respectivamente. La temperatura de descomposición más baja se registró a 470 °C correspondiente a la muestra de 3W. Las muestras irradiadas a 1W y 3W presentan otra etapa de descomposición más baja, a 267 °C (3.25%) y a 200 °C (3%) respectivamente, debido a la presencia de fracciones de bajo peso molecular.

4.6 Calculo de los rendimientos de las polimerizaciones de los P3OTs

De acuerdo a Machida [36] la reacción de la polimerización química de los P3OTs sería:



reacción involucra tanto la polimerización como el dopado de los P3OTs. A partir de esta reacción calculamos los rendimientos a través de la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Rendimiento} = (\text{Rendimiento Real} / \text{Rendimiento Teórico}) \times 100$$

Los rendimientos obtenidos fueron los mostrados en la tabla 3.4.

Tabla 8 Rendimientos de las polimerizaciones de P3OTs

Síntesis	s/ láser	0.5W	1W	1.5W	2W	2.5W	3W
Rendimiento	85%	44%	54%	59%	16%	64%	16%

La polimerización con radiación láser alcanza un rendimiento de 64% después de 12 min de reacción en comparación a la reacción de polimerización de 24 horas sin radiación (85% de rendimiento), esto se debe probablemente a la cinética de reacción rápida promovida por el aumento de temperatura causada por la radiación láser, en la cual, las moléculas del polímero son excitadas electrónicamente o ionizadas y pueden actuar como fotoiniciadores.

4.7 Determinación de los espectros FTIR de los P3OT sintetizados

La espectroscopía infrarroja es una de las técnicas espectroscópicas más eficaces aplicadas a problemas de caracterización estructural. Se basa en el análisis de la información vibracional contenida en un haz de luz infrarroja tras incidir sobre la muestra.

Se usa más frecuentemente para la identificación de compuestos orgánicos, porque la gran mayoría de las bandas de absorción de los compuestos están en esta zona, las cuales proporcionan numerosos máximos y mínimos que pueden emplearse para fines de comparación, estudios de modificación, identificación de grupos funcionales, etc.

Se obtuvieron los espectros de FTIR de los 7 polímeros. En la figura (4.30) se muestran los espectros de los polímeros analizados. Las principales bandas de absorción IR que se observaron y sus asignaciones se muestran en la tabla 3.5. Todos los espectros tienen un aspecto similar con la mayoría de los picos esencialmente a la misma frecuencia pero con diferencias en intensidad o energía para algunos picos.

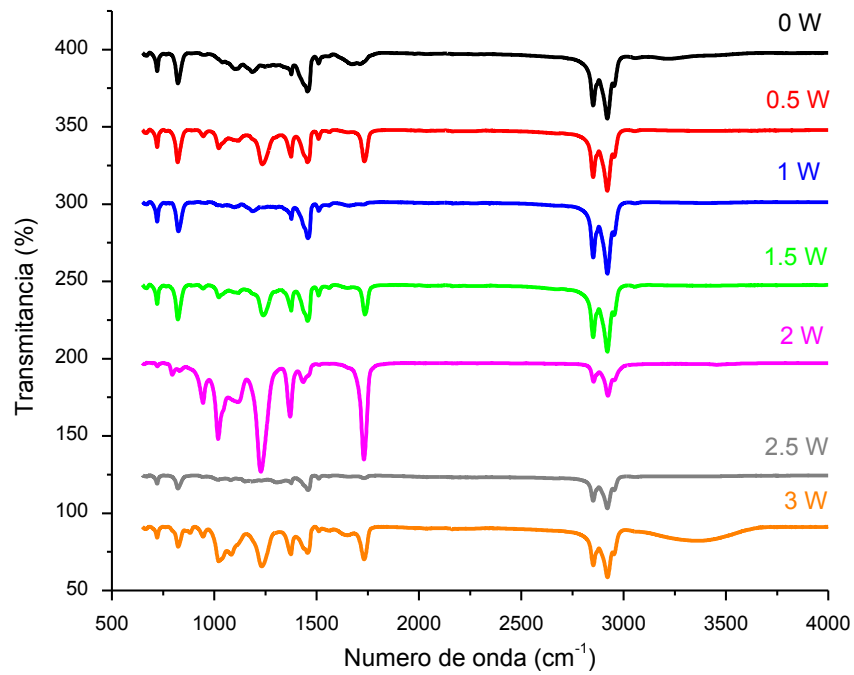


Figura 4.30 Espectro de FTIR de los polímeros sintetizados

Tabla 9 Asignación de las bandas de los polímeros analizados

Síntesis	Estir. C-H alifático	Estir. Anillo Asim,sim	Deformación metil	C-H Aromático Fuera del Plano	Metil rock	Isim/lasim
S/ láser	2954	1510	1378	822	723	4.05
	2920	1456				
	2851					
0.5 W	2954	1510	1376	821	723	3.54
	2920	1454				
	2851					
1W	2954	1508	1378	823	720	3.47
	2921	1456				
	2851					
1.5W	2954	1509	1376	822	720	3.44
	2920	1456				
	2850					
2W	2955	1512	1377	823	723	3.87
	2921	1457				
	2851					
2.5W	2953	1510	1375	823	721	4.44
	2921	1457				

	2851					
3W	2953	1511	1375	822	724	5.83
	2920	1455				
	2852					

Se observó una diferencia significativa en el espectro de la síntesis a 2 W De acuerdo a la referencia [40] otra diferencia fue la razón de intensidad del estiramiento del anillo simétrico ($\sim 1460\text{ cm}^{-1}$) al estiramiento del anillo asimétrico ($\sim 1510\text{ cm}^{-1}$), es decir $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$. Esta razón es indicativo de la longitud de conjugación en la cadena polimérica. Para longitudes de conjugación más grandes en la cadena polimérica, la razón es más pequeña. En este caso la razón $I_{\text{sim}}/I_{\text{asim}}$ para el P3OT de la síntesis asistida por láser 1.5W fue de 3.69, es decir, que presenta mayor longitud de conjugación en la cadena polimérica.

4.8 Determinación de propiedades ópticas no-lineales

La elipsometría es una técnica de caracterización óptica que utiliza luz elípticamente polarizada para determinar el estado de polarización de una onda reflejada por una superficie. De dicha luz reflejada se obtiene información sobre constantes ópticas (índice de refracción, coeficiente de absorción), características superficiales (espesor de capas superficiales, rugosidad) y volumétricas (densidad de los materiales, contenidos de huecos, multicapas). La técnica se utiliza ampliamente en superficies que contienen un recubrimiento que normalmente es una película delgada.

Para llevar a cabo la medición es importante cubrir la parte posterior del vidrio de cada muestra para minimizar los reflejos en las mediciones de los ángulos elipsométricos ψ y Δ , además de verificar que el factor de despolarización sea inferior al 2%. Se sabe que la anisotropía óptica de P3OT surge de la alineación del polímero con el sustrato. El aumento en el número de cadenas alineadas del polímero mejora la absorción de la luz con la polarización perpendicular al sustrato. En consecuencia, se utilizó un modelo anisotrópico uniaxial para ajustar los ángulos elipsométricos de las películas de P3OT con el eje óptico paralelo al sustrato.

La Figura 4.32 muestra los ángulos ψ y Δ medidos para la muestra de referencia de P3OT en tres ángulos de incidencia, con el mejor ajuste obtenido. El error cuadrático (MSE) fue de 1.2 y el grosor calculado fue de aproximadamente 100 nm, para las demás muestras se obtuvieron valores similares.

El índice de refracción y el coeficiente de extinción del componente paralelo fue ligeramente más alto que el perpendicular, como se puede ver en la Figura 4.33.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Se logró sintetizar el poli(3-Octiltifeno) con asistencia de un láser (baja y alta potencia).

Se observó un valor menor en el pico máximo de absorción para la transición $\pi-\pi^*$ en 2.46 eV, en la síntesis asistida por láser de baja potencia, así mismo se observó un hombro en 2.18 eV que es característico de los polímeros que presentan una mayor regioregularidad.

Se determinó la estabilidad térmica y la temperatura de descomposición de los diferentes polímeros por medio de la técnica de TGA concluyendo:

El P3OT sintetizado de manera química presenta una mayor temperatura de descomposición (480.33°C), sin embargo los polímeros sintetizados por láser, lámpara UV y la síntesis química de 3 min presentan temperaturas muy cercanas. El polímero que presentó la menor temperatura de descomposición fue el de la síntesis asistida por láser a 1% y fue de 472.26 °C.

La concentración del polímero en la elaboración de las películas de los P3ATs por medio de la técnica de spin-coating tiene un efecto en su morfología como en la rugosidad de las películas.

Las películas de P3OTs elaboradas por técnica spin-coating presentaron dos picos de oxidación (color negro y azul) y sus correspondientes picos de reducción.

Bibliografía

- [1] "Estudio electroquímico de polímeros conductores: polimerización del a-tetratiofeno". Ester García Ferreras. Esther Gualba González. PFC. UPC (EUETIB). 2002.
- [2] "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales". Tomo II. William D. Callister. Editorial Reverté. Año 1994.
- [3]:J. McGuinness, P. Corry, P. Proctor, *Science*, 183 (1974)853.
- [4]: "*Conducting Polymers. Fundamental and Applications*", P. Chandrasekhar, Kluwer, New York, 1999.
- [5]:H. Shirakawa, *Angew.. Chem. Int. Ed.* 40(2001) 2575; A.G. McDiarmid, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40(2001)2581; A.J. Heeger, *Angew.. Chem. Int. Ed.* 40(2001) 2591. J.D. Stenger-Smith, *Prog. Polym. Sci.*, 23(1998)57; T. Yamamoto, *Macromol.Rapid Commun.*, 23(2002)583.
- [6]: 10. M. Winokur, Y. B. Moon, A. J. Heeger, J. Barker, D. C. Bott y H. Shirakawa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2329 (1987).
- [7]:G.M. Morales, *Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas*, UNRC, Río Cuarto, 2002.
- [8].www.brewerscience.com/fileadmin/bsi/home/products/CEE/theorypages_pdf/s_pinttheory.pdf -
- [9]: http://www.materiales-sam.org.ar/sitio/revista/Trabajo_Barbero.pdf
- [10] Bioanalytical Systems, Inc. All rights reserved. (2000-2004). Instruction Manual for BAS Epsilon for Electrochemistry, Version 1.50.69.
- [11] R. Ortiz, Y. Martínez. (2003). "Prácticas de electroanalítica", Universidad de los Andes Facultad de Ciencias
- [12] D. R. Askeland. (1998). "Ciencia e Ingeniería de los materiales". Tercera Edición, Internacional Thomson Editores. pp 579-597.
- [13] M. E. Nicho. (2001). "Desarrollo de películas de polímeros semiconductores por métodos químicos y sus aplicaciones en detección de gases", México, D. F.
- [14] I. J. Pinochet and G. Tarrach (2001). "Los Semiconductores y sus Aplicaciones". Pontificia Universidad Católica de Chile, Facultad de Física.
- [15]: Brédas, J.L. & Street, G.B. - *Acc. Chem. Res.* 18, 309, (1985).

- [20] Sato, M.A., Tanaka, S. and Ama, K.J. *Synth. Met.*, 1986, 14:279.
- [21] Ding, J., Price, W.E., Ralph, S.F. and Wamace, G.G. *Synth. Met.* (2000), 110:123.
- [22] Dazzaoui, E.A., Aeiyaeh, S and Lacaze, P.C. *Synth. Met.* (1996), 83:159.
- [23] Sakmeche, N. Aeiyaeh, S., Aaron, J.J, Jouini, M., Lacroix, J.C. and Lacaze, P.C *Langmuir*, (1999), 15:2566.
- [24] Gningue-Sall, D. Fall, M., Dieng, M.M., Aaron. J.J and Lacaze, I.C. *Phys.Chem.Chem. Phys.*(1999), 1:1731.
- [25] Y.E .Wang and S. Miyata, in: "Conjugate Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Electronic Structure", W.R.Salaneck, I. Lundsstrom and B. Ranby (Eds.), *Proceeding of the Eighty-first Nobel Symposium*; Oxford University Press, (1993) 149-159.
- [26] Mistutushi Hirata and Liangyan Sun, *Sensors and Actuators A*, 40 (1994) 159-163.
- [27] Jitendra Kumar, Rajiv K Singh, Zuresh Chand, Vikram Kumar, R C Rastogi and Ramadhar Singh, *J. Phys. D: Appl Phys.* 39 (2006) 196-202.
- [28] P. Bruschi, F. Cacialli and A. Nannini, *Sensors and Actuators, A-32*, (1992) 313-317.
- [29] Fatma Selampinar, Levent Toppare, Ural Akbulut, Talat Yalcin, Sefik Suzer, *Synthetic Metals*, 68,(1995) 109-116.
- [30] E. C. Cobb, and O. A. Saunders. "Heat Transfer from a Rotating Disk," *Proc. R. Soc.* 236. 1956. p. 343-351.
- [31] F. Kreith, J. H. Taylor and J. P. Chong. "Heat and Mass Transfer from a Rotating Disk," *J. Heat Transfer* May, 1959. pp. 95-105.
- [32] Güizado-Rodríguez, M.^{a*}, Guerrero Álvarez, J.A.^b, Nicho- Díaz, M.E^a.
- DETERMINACION DE LA RREGIOREGULARIDAD DE POLI-3-ALQUILTIOFENOS POR RMN ¹H
- Memorias in extenso XXII Congreso Nacional DE Química Analítica. Editadas por la Asociación Mexicana de Química Analítica. A.C. México, 2008.ISBN 978-968-9400-01-1.
- [33] *E.A:V Ebsworth. D.W.H Rankin y S. Craddock, Structural methods in Inorganic Chemistry. Blackwell, Oxford (1991).*

- [34] López-Mata, C.; Nicho, M.E.; Hu, H.; Cadenas-Pliego, G.; García-Hernández, E. *Thin solid Films*, 2005, 490, 189.
- [35] Mao, H.; Xu, B.; Holdcroft, S. *Macromolecules* **1993**, 26, 1163. b) McCullough, R. D.; Lowe, R. D.; Jayaraman, M.; Anderson, D. L. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 904. c) McCullough, R. D.; Lowe, R. D. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 70. d) McCullough, R. D. in: Fichou, D. (Ed.). *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 1.
- [36] Martínez- Peralta, R.J., Güizado-Rodríguez, M.,* Nicho- Díaz ,M.E.
DETERMINACION DE PESOS MOLECULARES DE POLI-3-ALQUILTIOFENOS
POR CROMATOGRAFIA DE PERMEACION EN GEL.
Memorias in extenso XXII Congreso Nacional DE Química Analítica. Editadas por la Asociación Mexicana de Química Analítica. A.C. México, 2008. ISBN 978-968-9400-01-1.
- [37] Zinder, L.I.R.; Kirkland, J.J.; Glajch, J.L. *Practical HPLC Method Development*, 2da. Ed. John Wiley and Sons, **1997**.
- [38] Ángulo-Sánchez, J.L. *Caracterización fisicoquímica de polímeros*. Ed. Limusa, 1994.
- [39] <http://www.waters.com/WatersDivision/ContentD.asp?watersit=JDRS-5LTGKC#gpc1>
- [40] <http://www.forumsci.co.il/HPLC/program.html>, Dr. Shulamit Levin.