

## Resumen

Este proyecto pretende ser una herramienta útil para el ingeniero que quiera aplicar la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) como técnica de caracterización de Materiales poliméricos.

En primer lugar se describen algunas técnicas de caracterización superficial competitivas con el AFM, es decir el SEM y el TEM (Microscopía Electrónica) para describir seguidamente el AFM.

El AFM, es una técnica que poco a poco va ganándose adeptos como herramienta útil de caracterización a nivel de topografía, dureza, adhesión, medidas *in situ*, etc. En el capítulo 3 se describirá la técnica, los diferentes modos y posibilidades que presenta y su uso más concreto dentro del campo de los polímeros (por ejemplo, se describe como preparar una muestra polimérica para su posterior caracterización por AFM). Para concluir este capítulo se introducirá el tema de los Biopolímeros y como el AFM puede ser una herramienta útil para caracterizarlos.

Por último, en el capítulo 4 se describen algunos ejemplos para que el Ingeniero pueda ver casos prácticos donde el AFM puede ser una herramienta importante de caracterización y que además, permite solucionar problemas que aparecen en otras técnicas más comúnmente utilizadas, como por ejemplo, la microscopía óptica y electrónica,.

Por lo tanto, esta técnica puede ser una herramienta útil en caracterización de polímeros de interés tecnológico como el poliéster PEN (substrato en células fotovoltaicas), poliéster del ácido málico (biopolímero) o polímeros clásicos como el polipropileno (embalaje) o en estudios de adhesión matriz-polímero (Si-PEN), entre otros.





## Sumario

<b>RESUMEN</b>	<b>1</b>
<b>SUMARIO</b>	<b>3</b>
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>5</b>
<b>2. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS.</b>	<b>7</b>
2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.	9
<b>3. UTILIZACION DEL AFM PARA CARACTERIZAR PLASTICOS.</b>	<b>13</b>
3.1. LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM): DESCRIPCIÓN Y FUNDAMENTOS.	15
3.1.1. Puntas de AFM.	19
3.1.2. Microscopía de fuerza atómica en el modo topográfico.	20
3.1.2.1. Imagen de fase: más allá de la topografía.	21
3.1.3. Microscopia de fuerzas atómicas en el modo de espectroscopía de fuerzas.	22
3.1.3.1. Curvas de fuerza.	26
3.1.4. Ejemplo de preparación de muestra.	28
3.2. INTRODUCCIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS MEDIANTE AFM.	31
<b>4. EJEMPLOS DE APLICACIÓN DEL AFM EN LA INGENIERÍA POLIMÉRICA: CASOS PRÁCTICOS.</b>	<b>39</b>
4.1. ESTUDIOS DE CRISTALIZACIÓN DE POLÍMEROS	39
4.1.1. Introducción	39
4.1.1.1. Comportamiento Mecánico.	41
4.1.2. Biopolímeros: Cristalización “in situ”	42
4.1.3. Cristalización del polipropileno.	57
4.1.4. Caracterización topográfica de monocristales de polietileno	59
4.2. ANÁLISIS TOPOGRÁFICO DE POLÍMEROS MEDIANTE AFM: CASOS PRÁCTICOS	61
4.2.1. Poliéster: Substitución del vidrio por PEN (polietilennaftaleno) en células solares de capas delgadas de Si	61
4.2.2. Modificación superficial del PP mediante bombardeo de gases.	69
4.3. ESTUDIOS DE LA FUERZA DE ADHESIÓN CON LA TEMPERATURA.	73



4.3.1. Análisis de la fuerza de adhesión Si-PEN (PolietilenNaftaleno) a nivel nanométrico.....	73
4.3.2. Matrices poliméricas: Análisis de la fuerza de adhesión en polímeros ignífugos .....	76
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>81</b>
<b>REFERENCIAS</b> .....	<b>83</b>
Referencias bibliográficas .....	83
<b>ANEXOS</b> .....	<b>87</b>
A – MORFOLOGÍA CRISTALINA .....	87
A.1 – Difracción de electrones.....	89
B-MULTIMODE EXTENDED y NANOSCOPE CON ELECTRÓNICA IIIA DE DIGITAL INSTRUMENTS. INSTRUCCIONES DE USO. ....	93
B.1 – Descripción del equipo.....	93
C – MANUALES DE AFM. ....	99
C.1 – Phase mode: Using AFM Phase Lag Data to Identify Microconstituents with Varying Values of Elastic Modulus .....	99
C.2 – Veeco Multimode .....	101
C.3- SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations .....	103
C.4- Exploring the High-Temperature AFM and Its Use for Studies of Polymers	105



# 1. Introducción

Históricamente, para caracterizar un polímero se consideraba suficiente determinar sus propiedades básicas en volumen (propiedades *bulk*) tales como la rigidez, la elongación, la permeabilidad a los gases, el impacto o el módulo de Young; esto era debido a la presunción de homogeneidad en la muestra. Actualmente, la ciencia de los polímeros requiere de métodos más precisos para la caracterización micro y nanométrica de la interficie polímero-aire, polímero-líquido, zona de suma importancia, ya que es donde se producen gran parte de los procesos físico-químicos como por ejemplo, la fricción, la reactividad, la adhesión, etc. Para dicha caracterización, los métodos tradicionales de observación (microscopías ópticas y electrónicas) aunque permiten un análisis topográfico en 2D y la obtención de distintos contrastes asociados con la polarización de la luz o la distribución composicional (espectroscopia EDS, etc), presentan una serie de limitaciones: los métodos ópticos tienen una resolución lateral limitada y los métodos electrónicos, aunque mejoran dicha resolución, tienen el inconveniente de requerir muestras conductoras y condiciones de alto vacío. Ambas carecen de análisis tridimensional.

La incipiente técnica de *AFM* se convierte en un excelente método de análisis para estos sistemas, ya que permite obtener un perfil topográfico tridimensional cuantitativo de la superficie y un exhaustivo análisis polímero/aire o polímero/líquido y permiten al mismo tiempo, diferenciar entre las diferentes fases presentes en su superficie; herramienta muy útil para diferenciar entre la fase amorfa o cristalina en un polímero semicristalino o entre diferentes polímeros en el caso de mezcla de polímeros o polímeros compuestos. Además, la técnica permite realizar el seguimiento de procesos dinámicos "in situ" en cualquier tipo de ambiente (líquido, aire, etc) y rango de temperatura (hasta 250°C). Otra posibilidad que ofrece la técnica es la del estudio de propiedades mecánicas.





## 2. Técnicas de Caracterización de polímeros.

El diseño de un material polimérico parte de las propiedades específicas que el material debe cumplir para ser usado en la fabricación de productos. Tras la síntesis o mezcla con otros polímeros a fin de lograr estas propiedades, se estudia su estructura química, su microestructura y sus propiedades finales, tales como las propiedades térmicas, ópticas, magnéticas, eléctricas, mecánicas, propiedades de transporte o la estabilidad química relacionada con la degradación. En la etapa de desarrollo se optimizan las propiedades finales según los requerimientos de la aplicación mediante el ajuste de las variables de formulación o procesado que determinan la estructura del material sintetizado. Esta área temática involucra a otras áreas, y necesita los conocimientos de la química de las macromoléculas, las propiedades físicas y la morfología de los polímeros.

En los últimos 30 años, gran parte del esfuerzo de investigación en el área de los polímeros ha sido puesto en la ingeniería de polimerización. Las razones por las cuales ha ocurrido esto son varias: a) una gran variedad de polímeros son «*commodities*» de producción masiva y, por tanto, entonces el diseño y operación de grandes plantas continuas o discontinuas para su síntesis es de gran importancia a efectos de aumentar la productividad de los procesos y simultáneamente mejorar y diversificar los productos obtenidos; b) los costos de las materias primas y de producción hacen poco probable que aparezcan nuevos polímeros sintéticos de uso masivo en un futuro; c) la calidad de los polímeros base queda completamente determinada en el proceso de síntesis, dado que posteriores etapas de fraccionamiento, purificación, etc. resultan normalmente prohibitivas, por los altísimos costos involucrados. Existe una sorprendente variedad de procesos de polimerización, y consecuentemente, innumerables problemas técnicos y fundamentales no resueltos asociados a los mismos. La ingeniería de polimerización es altamente multidisciplinaria. Requiere del aporte de la química de macromoléculas, de técnicas de modelado matemático de los procesos de polimerización y servicios asociados, de técnicas de diseño de equipos, de métodos de optimización y control de los procesos, etc. Incluye todos los aspectos relacionados con la síntesis, modificación, funcionalización, constitución,



configuración y microconformación de macromoléculas y los mecanismos de polimerización. Su objetivo es la síntesis de nuevos monómeros, síntesis de polímeros a partir de monómeros y/o prepolímeros, así como el desarrollo de catalizadores e iniciadores.

El extraordinario crecimiento en el uso de los materiales poliméricos ha requerido de un simultáneo desarrollo de las técnicas para su caracterización; un requisito esencial para la industria y para los laboratorios académicos. Por una parte, el especialista involucrado en el diseño y síntesis de nuevos materiales, requiere de un conocimiento detallado de las interrelaciones entre la arquitectura molecular y sus propiedades físicas, a efectos de poder mejorar el producto y extender sus rangos de aplicaciones. Existe un gran número de técnicas analíticas. Para determinar la microestructura química de los polímeros, se utilizan técnicas espectroscópicas como NMR (Resonancia Magnética de Nuclear), IR (Infrarrojo) y Raman. Para la macroestructura molecular, se emplean la cromatografía líquida de exclusión, HPLC y otras técnicas combinadas. Los análisis térmicos involucran a las técnicas de DSC (Calorimetría diferencial de barrido), TGA (Análisis termogravimétrico), etc. También pueden incluirse entre las técnicas de caracterización a la medición de propiedades mecánicas y reológicas, al análisis de superficies por XPS (Espectroscopia de emisión fotoelectrónica) y SIMS (Espectroscopia de masa iónica secundaria), etc. También pueden incluirse entre las técnicas de caracterización el análisis de superficies por SEM (Microscopía electrónica de barrido), TEM (Microscopía electrónica de transmisión) XPS, AFM (Microscopía de fuerza atómica), SIMS, etc.

La descripción de todas estas técnicas no entra dentro de este proyecto y además, han sido motivo de multitud de extensos trabajos; pero quizás si deberíamos destacar la Microscopía electrónica como técnica de caracterización competitiva del AFM. Por lo tanto, procederemos a una breve descripción de la Microscopía Electrónica.





## 2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.

En la ciencia de los polímeros generalmente el término morfología se refiere a la organización y forma superior al orden atómico y el término estructura se refiere a los detalles de la disposición atómica y molecular. La **microscopía electrónica de transmisión** (TEM) es capaz de resolver estructuras a nivel atómico y molecular representando un importante papel en el análisis morfológico de los polímeros. Su principal limitación es el efecto destructivo que ejercen los electrones sobre los polímeros y las muestras orgánicas en general, además de una preparación de muestra tediosa y complicada, que puede introducir artefactos en materiales de dureza intermedia-baja como son los sistemas poliméricos. Aunque morfológicamente la muestra parezca inalterada, el deterioro de la estructura cristalina se manifiesta con la extinción progresiva del diagrama de difracción. No sólo se destruyen las interacciones moleculares de tipo secundario, sino también los propios enlaces covalentes. El control riguroso de la dosis de radiación y el uso de sistemas de registro extraordinariamente sensibles hacen posible obtener los mejores diagramas de difracción de electrones.

El fundamento de la microscopía electrónica es esencialmente el mismo que el de la microscopía óptica, siendo la naturaleza de la radiación empleada en cada caso la principal diferencia entre ellas (Tabla 2.1).

**TABLA 2.1.** Diferencias entre la microscopía óptica y la electrónica

Característica	Microscopía óptica	Microscopía electrónica
Tipo de radiación	UV o visible	Haz electrónico
Resolución	300 nm	0,2 nm
Rango de aumentos	2 - 2000	200 – $2 \times 10^6$
Entorno	Ambiente	Alto vacío
Destructiva	No	Sí
Preparación de muestras	Fácil	Relativamente difícil
Observación	Superficies	Películas
Detecta orientación	Sí	Sí

La TEM se ocupa de la información suministrada por los electrones que traspasan una muestra sólida sobre la que se ha hecho incidir un haz electrónico coherente y a gran velocidad. La interacción de los electrones con una fase condensada es un fenómeno complejo.



Cuando hacemos incidir un haz electrónico sobre una muestra los electrones pueden no desviarse de la trayectoria inicial, o ser desviados elástica o inelásticamente, dependiendo, respectivamente, de que la interacción sea con el núcleo o con algún orbital electrónico de alguno de los átomos que forman parte del material. Los electrones desviados de forma inelástica experimentan un cambio en su velocidad como consecuencia de la energía perdida en la colisión con la muestra, mientras que los desviados de forma elástica mantienen su velocidad y son los responsables de los fenómenos de difracción. Los electrones no desviados y los desviados elásticamente son los únicos que contribuyen de forma constructiva a la formación de la imagen, mientras que los desviados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda imagen de microscopía electrónica. La proporción de electrones dispersados de forma elástica es directamente proporcional al grosor de la muestra. Por esta razón, los experimentos de difracción se realizan a un voltaje mayor (100 kV) que los de análisis morfológico (80 kV).

El microscopio electrónico de transmisión consta de un sistema de iluminación formado por un filamento de tungsteno o wolframio que emite electrones, los cuales son acelerados mediante un elevado campo eléctrico (80-100 kV). El haz de electrones es enfocado hacia la muestra mediante dos lentes condensadoras; la primera recoge la imagen del filamento y la segunda controla el área de iluminación. El vacío existente en la columna permite la transmisión de los electrones, a través de ella, hacia la muestra. A continuación, se encuentra la lente objetivo que amplía la imagen y finalmente la lente proyectora que la dirige hacia la pantalla fluorescente que recoge la imagen final. Todas las lentes son de naturaleza electromagnética y su potencia se puede controlar mediante una fuente de tensión *dc*.

La resolución es una ventaja importante de esta técnica frente a la difracción de rayos X convencional y depende de la longitud de onda del haz de electrones según la ecuación (2.1):

$$d = \frac{\lambda}{n \cdot \sin \theta} \quad (2.1)$$

siendo  $d$  la resolución,  $\lambda$  la longitud de onda,  $n$  el índice de refracción del medio y  $\theta$  el ángulo de apertura de las lentes del microscopio.

La longitud de onda del haz de electrones puede ser sintonizada mediante las lentes electromagnéticas a través del Voltaje (V) aplicado según la fórmula  $\lambda = (1,5/V)^{1/2}$ . Así, para voltajes de 80 y 100 kV las longitudes de onda de los electrones son 0,041756 Å y 0,037013



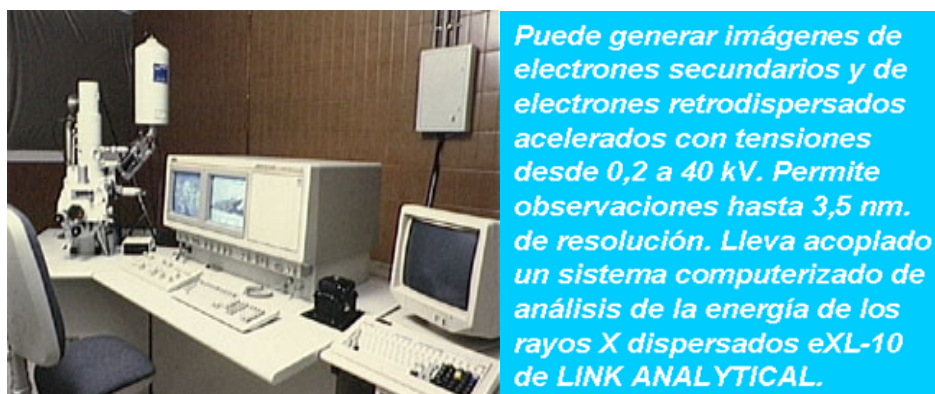
Å, respectivamente. La máxima resolución se obtiene con longitudes de onda menores, es decir, tensiones más elevadas y lentes de gran apertura. Generalmente, para una sustancia estable en un microscopio operando en condiciones normales, la resolución práctica viene determinada por la aberración cromática debida a la presencia de electrones inelásticos. Dado que su proporción aumenta de forma exponencial con la cantidad de materia con la que colisiona, la minimización del espesor de la muestra será decisiva para obtener buenas imágenes.

La caracterización por **microscopía electrónica de barrido** (SEM) de los materiales poliméricos comprende una serie de aplicaciones que dependen de la estructura y micromorfología de cada muestra. En cada caso la estrategia de la exploración es distinta dependiendo de la naturaleza de cada material y de las posibilidades que se tienen para la preparación de las muestras. El microscopio electrónico de barrido forma la imagen con los electrones secundarios que se generan en la interacción de la radiación electrónica con una capa superficial y fina (inferior a una micra) de la muestra mediante un proceso de rastreo. Una analogía simple que describe perfectamente el mecanismo de operación del microscopio electrónico de barrido es una habitación completamente oscura en donde se sitúa un exposímetro y una luz flash que va iluminando las paredes de manera continuada y sistemática. El exposímetro mide la luz reflejada señalando máximos para las zonas blancas y lisas, y mínimos para las oscuras y rugosas. El registro del exposímetro para toda la habitación proporciona el mapa topográfico de la pared. En el caso de una muestra observada con SEM las áreas oscuras corresponden a las zonas de baja reflectividad y las rugosas a los relieves superficiales. Podemos tener un contraste composicional, dependiendo de la composición química de la muestra, o un contraste topográfico, dependiendo de la morfología superficial de la muestra. La resolución espacial de una observación por SEM viene dada por el área de la muestra reflectante, y depende del grado de interacción de la radiación con la muestra. Esta interacción genera electrones reflejados (secundarios o elásticos) que son atraídos por un detector para dar las imágenes topográficas. La simplicidad en la preparación de muestras para SEM es quizás la principal ventaja que ofrece esta técnica. El hecho de que la observación de la muestra se haga punto a punto, permite la utilización de muestras de cualquier tamaño y forma, y da lugar a una gran profundidad de campo. De hecho, la preparación de muestras



finas para microscopía óptica (0,1-0,3 mm) o hiperfinas para TEM (5-100 nm) constituye la mayor limitación práctica en el análisis microscópico de muestras de polímeros por ambas técnicas. Un inconveniente de la microscopía SEM es que el metalizado de las muestras poliméricas es indispensable, ya que además de hacer conductiva la superficie, permite eliminar la electricidad estática, minimizar el daño por radiación y aumentar la reflectividad electrónica. Normalmente, el metal utilizado suele ser oro.

Para concluir la breve descripción de la Microscopía electrónica, se muestran a modo de ejemplo, dos imágenes: Un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-6400 (fig. 2.1) y un Microscopio electrónico analítico de transmisión de alta resolución JEOL-2000 FXII (fig.2.2).



**Figura 2.1.** Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400



**Figura 2.2** Microscopio TEM analítico de alta resolución JEOL-2000 FXII



### 3. UTILIZACION DEL AFM PARA CARACTERIZAR PLASTICOS.

El AFM es un importante método de análisis para la investigación de plásticos: permite determinar la morfología, la nanoestructura y la arquitectura cristalina. En el campo de los polímeros, tiene un amplio rango de aplicaciones: análisis de termoestables, termoplásticos y elastómeros; de pinturas y barnices; de plásticos reforzados con fibras; de material de empaquetado y de plásticos técnicos.

La microscopia de fuerza atómica (AFM) es una técnica de caracterización de superficies de alta resolución. El rápido desarrollo de esta instrumentación ha provocado un aumento significativo de sus capacidades, entre las cuales se incluyen medidas topográficas, medidas de propiedades: mecánicas, adhesivas, magnéticas, eléctricas y térmicas.

La cantidad de materiales que pueden ser examinados por el AFM es casi ilimitada. Resultan de especial interés los estudios de materiales blandos, tales como los materiales biológicos y poliméricos, cuya rigidez mecánica es del orden de la rigidez de las puntas comerciales de AFM (pocos N/m). Las primeras investigaciones de análisis con polímeros mediante AFM datan del 1988, poco después del descubrimiento de la técnica (1986).

La mayoría de los estudios de AFM se han realizado a temperatura ambiente. Esto presenta una limitación cuando se desea conocer el comportamiento de las muestras con la temperatura. Los plásticos presentan considerables cambios con la temperatura debido a las transiciones de fase tales como la fusión, la cristalización, la recristalización y la transición vítrea.

El AFM permite realizar la topografía del polímero a diferentes temperaturas, permitiendo así monitorizar *in situ* la cristalización de un polímero y medir el crecimiento de las lamelas cristalinas [1]. Los experimentos de polímeros con una temperatura de transición vítrea por encima de la temperatura ambiente se realizan calentando la muestra con una



fuelle de calor externa a diferentes tiempos y después, se colocaba en el AFM y se examinaba a temperatura ambiente. Este procedimiento experimental requiere repetir con alta precisión la localización del mismo punto de la muestra y además, no es siempre aceptable porque pueden acontecer cambios estructurales en la estructura del polímero al enfriarlo. Por todo esto, los estudios de AFM in situ son una herramienta muy interesante y necesaria para la caracterización de polímeros.

Los conocimientos sobre adhesión son muy interesantes para numerosos productos y aplicaciones, por ejemplo en adhesivos, recubrimientos, *binders*, etc. [2], fármacos [3,4], pinturas y tintas. El AFM permite medir de manera directa la adhesión en pequeñas áreas de contacto de alrededor de 100 nm<sup>2</sup>. Otra ventaja es que permite simultanear la información topográfica y de adhesión en el mismo experimento, pudiéndose observar las variaciones de adhesión especialmente distribuidas en superficie.

En el presente trabajo se presenta la observación de los cambios de la topografía de los polímeros con la temperatura y el estudio de la variación de la adhesión con la temperatura.

Además, otros objetivos a alcanzar son:

- El aprendizaje del manejo del microscopio de fuerzas atómicas (AFM) y de sus técnicas y accesorios relacionados (módulo de alta temperatura, espectroscopia de fuerzas y microscopia de fuerzas laterales) (Anexo B y C2).
- La preparación de muestras poliméricas sobre superficies de mica aptas para ser estudiadas mediante microscopia de fuerzas atómicas.
- Y el análisis de la variación de la adhesión con la temperatura en polímeros empleando puntas de silicio.



### 3.1. LA MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM): DESCRIPCIÓN Y FUNDAMENTOS.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) es, juntamente con el microscopio de efecto túnel (STM), el sistema de análisis superficial de más resolución (nivel de Å). La microscopía de fuerza atómica se ha convertido en la técnica microscópica de sonda próxima más utilizada en el estudio de muestras poliméricas, ya que al contrario del STM, no es necesario que la muestra sea conductora. El microscopio de fuerza atómica (AFM) fue inventado por Binnig y colaboradores en 1986 [5], esta técnica permite obtener imágenes topográficas de alta resolución en tiempo real y con un bajo coste de preparación de muestra.

La técnica se basa en la medida de pequeñas fuerzas las interacciones atómicas (atractivas y repulsivas), entre una punta y la superficie de la muestra. El valor de la fuerza de interacción típicamente de  $10^{-7}$  a  $10^{-9}$  N, depende de la distancia entre una punta muy aciculada (normalmente de silicio o de nitruro de silicio) montada sobre una micropalanca y la superficie, lo que permite obtener mapas de la topografía superficial con resolución prácticamente atómica.

Estas fuerzas de interacción entre la punta y la muestra pueden ser de los siguientes tipos:

- Fuerzas repulsivas de corto alcance (distancias  $\approx 0,1$  nm), que son consecuencia de la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos de la punta y la muestra.
- Fuerzas de largo alcance ( $\approx 1$ nm), que son provocadas por fuerzas de Van der Waals (atractivas) o por fuerzas eléctricas y/o magnéticas (atractivas o repulsivas).

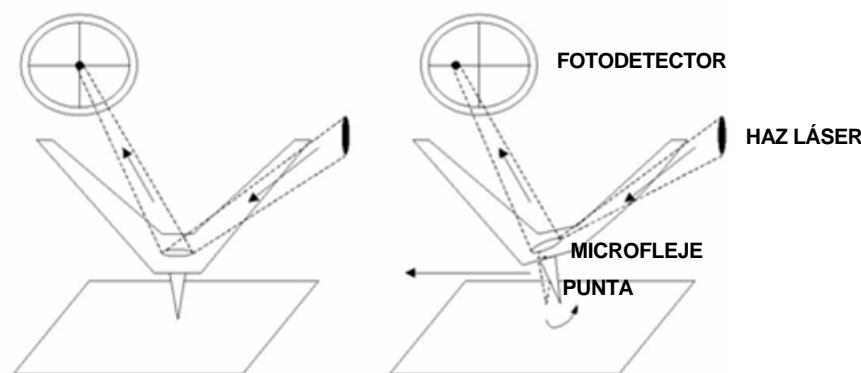
Dado que estas fuerzas no dependen de la naturaleza de la muestra, la técnica es aplicable a prácticamente todos los materiales sin necesidad de una preparación previa específica (como es el caso de otras microscopías). Por otro lado, no permite determinar cualitativamente la composición de la muestra analizada, siendo la topografía y otras propiedades (eléctricas, mecánicas, ...) susceptibles de ser mapeadas mediante AFM.

Como se había mencionado anteriormente, el AFM consta de una punta encargada de escanear sobre la superficie de la muestra. Esta acción provoca que la micropalanca (sobre



la que se encuentra la punta) se deflexione hacia arriba o hacia abajo dependiendo de la topografía y también provoca una deflexión lateral de la micropalanca debido a las propiedades de fricción del material de la muestra. La señal vertical es debida a la topografía de la muestra y la señal horizontal es debida a la fricción. 1.

Esta deflexión vertical y horizontal se recoge mediante el cambio del ángulo de un haz láser reflejado sobre la base del microfleje (ver figura 3.1). El movimiento del láser es detectado mediante un fotodetector convencional.



**Figura 3.1.** Movimiento de la punta transmitido en señal eléctrica al fotodetector.

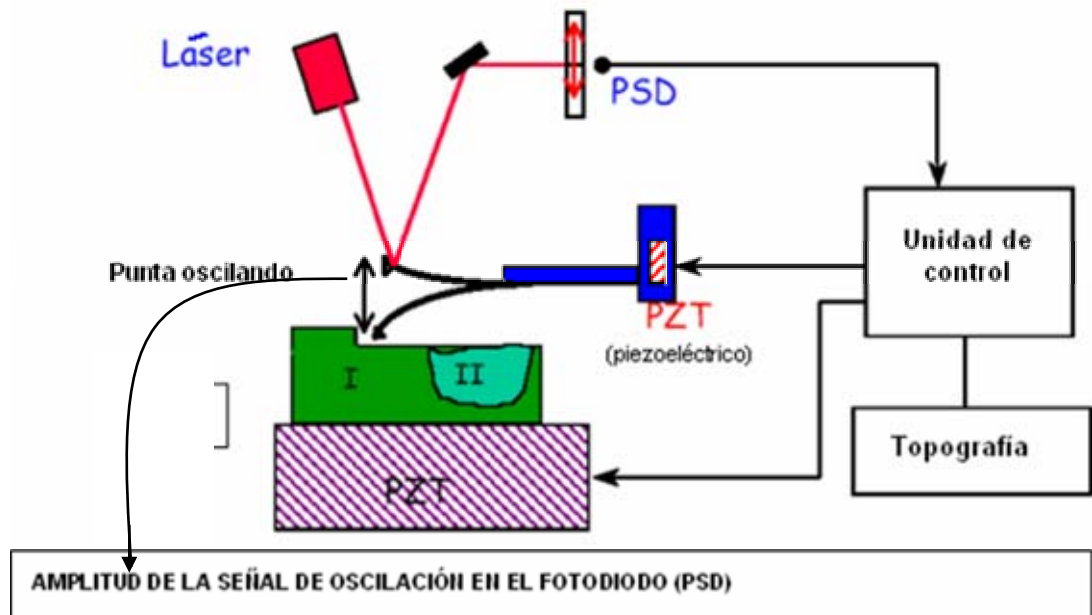
Los microscopios de fuerza atómica trabajan esencialmente en dos modos: modo de contacto y modo de no contacto. Mientras que el modo de *contacto* trabaja con la punta situada a 0,1 – 0,3 nm de la superficie de la muestra (rango de fuerza de repulsión), el modo de *no contacto* trabaja a distancias entre 1 y 2 nm (interacciones atractivas). El sistema del AFM detecta el desplazamiento en z (debido a la rugosidad de la muestra) del *cantilever* mediante la reflexión de un haz láser focalizado sobre la superficie superior del *cantilever*. El feedback de este sensor mantiene la punta a una fuerza constante.

Los microscopios de AFM comerciales utilizan habitualmente el contacto intermitente (*tapping mode*, fig. 3.2), en el cual la palanca microfleje se hace oscilar con una amplitud de unos 100 nm provocando un contacto intermitente entre la muestra y la punta. Esta variante del método pretende aprovechar la mejor resolución que presenta trabajar en modo contacto,

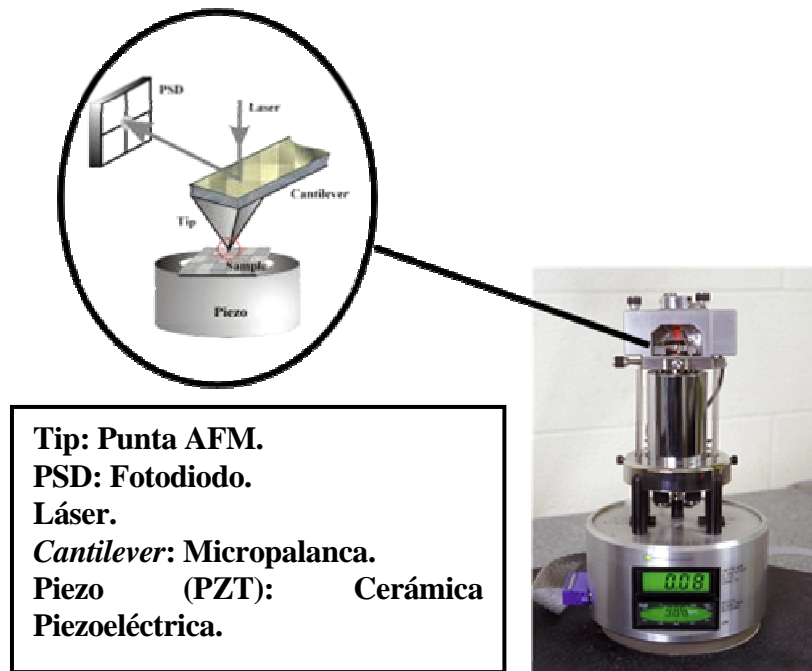




pero evitando las fuerzas de arrastre lateral que se producen entre la punta y la muestra, permitiendo el análisis de materiales “blandos” tales como polímeros o materiales biológicos.



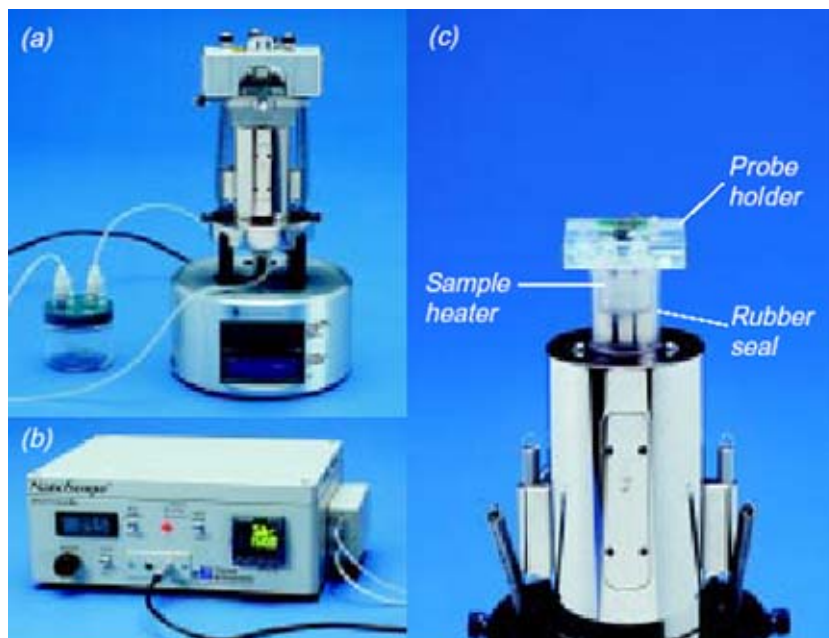
**Figura 3.2.** Esquema de un microscopio de fuerza atómica (AFM) en *modo tapping*.



**Figura 3.3.** Imagen de un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) Multimode Extended con electrónica Nanoscope IIIA fabricado por Digital Instruments..



Para trabajar a distintas temperaturas se puede utilizar un accesorio de alta temperatura fabricado por la empresa *Digital Instruments* mostrado en la fotografía siguiente (ver anexos, punto C4).



**Figura 3.4.** (a) Cabezal del microscopio Multimode con los accesorios térmicos instalados, (b) Controlador de temperatura, (c) Componentes principales del accesorio térmico para el piezoeléctrico.

Este accesorio térmico consta de las siguientes partes:

- PORTAPUNTAS, permite oscilar el *cantilever* (o micropalanca) o y calentar simultáneamente la punta. Además, permite conectar una corriente de gases en la cámara donde se encuentra la punta y la muestra.
- BLOQUE ESPACIADOR, se coloca entre el escáner y el cabezal, ajusta la altura vertical del cabezal respecto del escáner. Este bloque permite insertar la resistencia que calienta la muestra.
- RESISTENCIA TÉRMICA, se encuentra encima del escáner. Consta de una resistencia de platino y un termopar colocado en medio del portamuestras a 0,1 mm de la superficie. También se le añade una cápsula de silicona a la punta y la muestra para uniformizar la temperatura.



- **ESCÁNER REFRIGERADO**, dispone de otro termopar para controlar su temperatura y si se calienta demasiado, la bomba de agua del sistema de refrigeración se pone en funcionamiento.
- **CONTROLADOR DE TEMPERATURA**, mantiene la punta y la muestra a la temperatura deseada. El calentamiento de la punta se realiza conectándole una corriente eléctrica; como la punta es conductora y presenta una resistencia a la corriente, la punta se calienta. La temperatura de la muestra se controla con la resistencia eléctrica y el termopar de la parte inferior del portamuestras, el enfriamiento de la muestra se realiza con el sistema de refrigeración del escáner. Este sistema también permite enfriar el escáner si se calienta demasiado y el controlador se encarga de ponerlo en marcha.

### 3.1.1. Puntas de AFM

Las puntas de AFM se elaboran mediante procesos de microfabricación, pudiéndose obtener puntas con radios de curvatura de entre 1 y 10 nm. Las dimensiones de la micropalanca varían entre 50 a varios centenares de micras y determinarán su dureza final (K o constante de punta) y por tanto, su aplicación.

Las micropalancas pueden ser de diferentes formas, por ejemplo las de forma: triangular se pueden utilizar para las medidas de fricción y de líquidos debido a su mayor estabilidad, y las de forma rectangular para realizar experimentos al aire.



**Figura 3.5.** Punta rectangular y dos puntas triangulares.

La elección de la punta más apropiada para cada tipo de experimento es uno de los pasos previos más importantes. La circunstancia que limita en gran medida la elección son las condiciones de alta temperatura (hasta 145°C). Las puntas fabricadas con recubrimientos de capas finas, lo que permite un aumento de la reflectividad (muy importante en medios

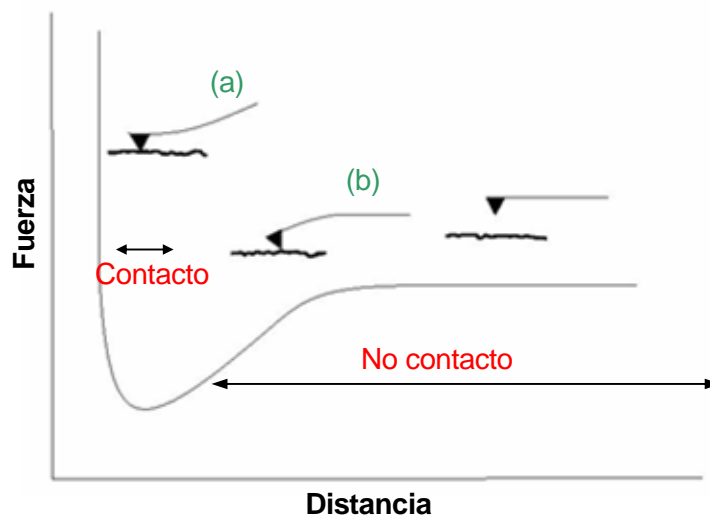


donde la reflectividad disminuya, por ejemplo agua) (Ej.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) no pueden ser utilizadas, debido a los diferentes coeficientes de expansión térmica de estos materiales que generan una serie de tensiones en la punta, provocando un momento de torsión sobre ella que puede llegar a partirla. Por este motivo, las puntas utilizadas en este tipo de experimentos serán de un único material, generalmente silicio.

Generalmente las casas comerciales proporcionan valores aproximados de los parámetros de la punta (las dimensiones, la constante de la punta y la frecuencia de resonancia.) Sin embargo, a veces es más interesante escoger un tipo de puntas rectangulares cuyo fabricante proporcione los datos concretos de cada una de las puntas porque la caracterización correcta de la punta es necesaria (por ejemplo, para minimizar los errores de cálculo en medidas de adhesión).

### 3.1.2. Microscopía de fuerza atómica en el modo topográfico

La fuerza experimentada por la punta al aproximarse a la superficie de la muestra se ha representado en la figura 3.6: (a) la micropalanca se dobla hacia atrás en la región de fuerza repulsiva, lo que corresponde a una situación de contacto entre punta y muestra y (b) el *cantilever* se flexiona en dirección a la muestra en la región de fuerza atractiva, en una situación de no contacto.



**Figura 3.6.** Fuerza experimentada por la punta en su aproximación a la superficie de la muestra.



Como hemos introducido anteriormente, el AFM puede operar de distintos modos:

- Modo contacto: se aproxima la punta hasta el contacto con la superficie de la muestra a un determinado valor de fuerza (y/o deflexión del microfleje), el sistema de retroalimentación mantiene esta fuerza constante mediante la separación o aproximación de la punta, mediante un sistema piezoeléctrico, que mantiene la distancia con movimientos mecánicos a partir de una señal eléctrica determinada, la cual depende de la señal de trabajo.

- Modo “tapping”: para aumentar la sensibilidad del *cantilever*, la micropalanca se excita a su frecuencia de resonancia con un transductor piezoeléctrico, entonces lo que se mide es su amplitud de vibración en lugar de su deflexión. La punta mantiene un contacto intermitente con la superficie de la muestra y el sistema de retroalimentación se ajusta de manera que la amplitud de vibración de la micropalanca se mantenga constante.

Las muestras poliméricas tienen baja rugosidad y elásticas, así que pueden ser deformadas por la punta en el modo de contacto. Además, si la muestra no está fuertemente adherida al substrato, en el modo de contacto la punta podría desplazar las moléculas adheridas. Por este motivo, resulta aconsejable utilizar el modo de “tapping”, ya que en este caso la punta mantiene un contacto sólo transitorio con la muestra minimizando así las fuerzas laterales que puedan dañar la muestra sean mucho más pequeñas que en el modo de contacto. En conclusión, el modo más utilizado en la microscopía de fuerza atómica con muestras poliméricas es el modo “tapping”.

### 3.1.2.1. Imagen de fase: más allá de la topografía

La imagen de fase (anexos, punto C1) es un potente complemento del modo *tapping* en la Microscopía de fuerza atómica (AFM) que proporciona cierta información a escala nanométrica sobre la estructura de superficial, a menudo no obtenible mediante otras técnicas de Microscopía de sonda próxima (SPM: Estas siglas abarcan una serie de microscopías (AFM, LFM, etc) que permiten representar y medir superficies en la escala de moléculas y grupos de átomos). Mediante el análisis del ángulo de fase de oscilación de la micropalanca respecto a la señal sinusoidal de excitación durante el escaneado en modo *tapping*, la imagen de fase proporciona una información extra y detecta variaciones directamente en



viscoelasticidad e indirectamente en composición, adhesión y fricción. Las aplicaciones incluyen la identificación de contaminantes, el análisis de diferentes componentes en materiales compuestos y la diferenciación de regiones de alta o baja energía de adhesión o dureza. En algunos casos, la imagen de fase complementa la Microscopía de Fuerza lateral (LFM) y las técnicas de modulación de fuerza que a menudo proporcionan una información adicional más rápida y más detallada. La imagen de fase es rápida y fácil de registrar simultáneamente con la imagen topográfica, siendo fácilmente implementada sobre cualquier microscopio SPM comercial.

En la imagen de fase, el retardo de la fase de la oscilación, relativo a la señal enviada al conductor piezoeléctrico de la micropalanca, es simultáneamente monitorizada mediante un módulo electrónico *Extender* y grabada por un controlador *NanoScope III SPM*. El retardo de la fase es muy sensible a las variaciones en las propiedades del material tales como la adhesión y la viscoelasticidad.

Las resoluciones de ambas son comparables. La imagen de fase también puede actuar como una técnica de perfeccionamiento de contraste en tiempo real. Como la imagen de fase destaca límites y no queda afectada por diferencias a gran escala en altura, esto proporciona información más clara de características sutiles, tales como los límites de grano, los cuales pueden quedar oscurecidos por una topografía rugosa.

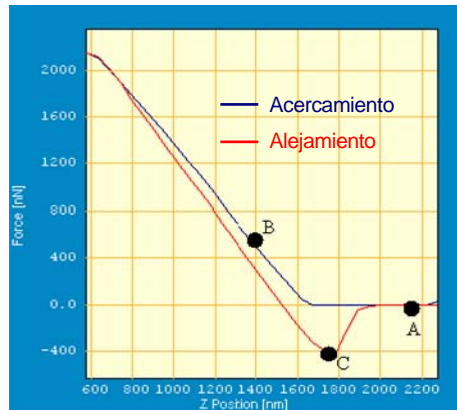
### **3.1.3. Microscopía de fuerzas atómicas en el modo de espectroscopía de fuerzas**

Las curvas de fuerza registran la deflexión (~fuerza) de la micropalanca frente a la distancia punta-muestra y permiten estudiar el comportamiento de los materiales al penetrar y salir la punta de la superficie. La información extraída proporciona conocimientos sobre la adhesión, la dureza y la deformación plástica que experimenta la muestra al estar sometido a una fuerza (guarda cierta similitud con el comportamiento de los microindentadores convencionales, pero en este caso hablaríamos de *nanoindentador*).

En la gráfica de color azul de la figura 3.7 se representa cómo se acerca la punta a la superficie, mientras que en la de color rojo se representa cómo se aleja. Al principio de la curva de fuerza, la micropalanca se encuentra lejos de la superficie en estado de reposo

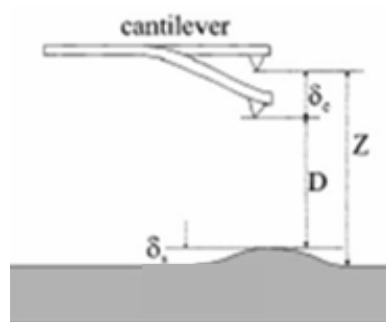


(punto A). Si se intenta disminuir la distancia, aparecen fuerzas de repulsión que deflexionan la micropalanca hacia fuera de la muestra (punto B). La punta queda atrapada en la superficie cuando se aleja, debido a las fuerzas (punto C). Finalmente, la micropalanca se desliga de la superficie y vuelve a quedar en la posición de equilibrio.



**Figura 3.7.** Ejemplo de curva de fuerza con sus zonas características.

El parámetro de control es la distancia entre la superficie de la muestra y la posición de reposo del *cantilever* ( $Z$ ). Estas dos variables difieren debido a la deflexión del *cantilever* y la deformación de la muestra. En la figura 3.8 se pueden observar las distintas distancias entre la punta y la muestra más claramente.



$\delta_c \Rightarrow$  Deflexión de la micropalanca (*cantilever*).

$D \Rightarrow$  Distancia real entre el *cantilever* y la muestra.

$Z \Rightarrow$  Distancia entre la superficie y la posición de reposo del *cantilever*.

$\delta_1 \Rightarrow$  Deformación de la muestra debido a la fuerza ejercida por el *cantilever*.

**Figura 3.8.** Esquema de las distancias entre muestra y punta.

Así en una curva de fuerza, el eje horizontal indica el desplazamiento de la punta. Cuando la punta se pone en contacto con la superficie ocurren dos fenómenos o contribuciones: por



un lado, la palanca se deflexiona y por otro lado, la punta penetra en la superficie. Matemáticamente, se puede expresar el desplazamiento del piezoeléctrico ( $Z$ ) como el sumando de la deflexión del *cantilever* ( $\delta_c$ ) y la deformación de la muestra ( $\delta_1$ ).

$$Z = \delta_c + \delta_1 \quad (3.1)$$

Si eliminamos la contribución de la palanca, la penetración nos da información implícita del material, eliminando la deflexión propia del equipo experimental.

Por otro lado, la deflexión de la palanca se puede relacionar con la constante elástica vertical del *cantilever* ( $k_v$ ) mediante la ley de Hooke, pudiendo calcular así la fuerza ejercida sobre la muestra en cada momento.

$$F = k_v \delta_c \quad (3.2)$$

Así, quedan definidos los parámetros característicos de las curvas de fuerza: la penetración y la fuerza ejercida sobre la muestra.

Las curvas de fuerzas grabadas con el programa del AFM constan de dos columnas, la primera representa el movimiento del piezoeléctrico en nanómetros y la segunda el valor de voltaje, el cual corresponde a la señal recibida en el fotodetector debido a la variación de la posición del láser. Esta señal puede ser convertida en fuerza mediante el cálculo de una constante de conversión llamada sensibilidad, y de la constante vertical de la punta.

El cálculo de la sensibilidad de la punta se debe realizar antes de cada experimento, ya que las propiedades mecánicas de la punta varían debido a la suciedad acumulada en ésta. La sensibilidad se define como la relación entre la variación de la deflexión vertical del *cantilever* en nanómetros y la variación de la posición del láser en el fotodetector en V.

El método utilizado para calcular esto consiste en poner en contacto la punta con una superficie suficientemente dura para poder negligir cualquier deformación por parte de la





muestra. En este caso se ha empleado mica. Este experimento permite obtener una curva de fuerza, en la que la deformación de la muestra es prácticamente cero debido a la dureza del material. Así, se puede relacionar el desplazamiento del piezoeléctrico con la deflexión puramente del *cantilever*. La pendiente de la recta es la sensibilidad (nm/V) del *cantilever* y se calcula con un promedio de diversas curvas de fuerzas realizadas en diversas zonas de la muestra de mica.

Una vez conocida la sensibilidad, se puede transformar la curva de fuerza obtenida en la curva fuerza-penetración (en un sentido físico desde el punto de vista del material estudiado). En primer lugar se calcula la fuerza ejercida y para ello, se debe conocer la deflexión del *cantilever* ( $\delta_c$ ), mediante la siguiente relación:

$$\delta_c \text{ (nm)} = \text{señal del fotodetector(deflexión) (voltios)} / \text{sensibilidad (V/nm)} \quad (3.3)$$

Aplicando la ley de Hooke al *cantilever* (ec.3.4) se puede calcular la fuerza ejercida:

$$F = k_v \delta_c \quad (3.4)$$

Por otro lado, la constante elástica vertical del *cantilever* ( $k_v$ ) se puede conocer a partir de los datos proporcionados por el fabricante, así con este dato se calcula la fuerza. De todos modos, en caso de que no se disponga de este valor, existen diversos métodos para medirlo: el método del ruido térmico [6]; el método de los *cantilevers* de referencia [7], la relación entre la el cálculo a partir de la geometría exacta del cantilever [8] y a partir del cambio de la masa medida en función de la frecuencia de resonancia [9]. Este último método es destructivo si se utiliza pegamento para enganchar las masas (normalmente se usan bolas de polietileno o frecuencias de centenas de nm), con lo que es preferible no utilizarlo. El valor exacto de la constante se considera crucial para muchas aplicaciones del AFM, con lo que métodos nuevos se siguen desarrollando en la actualidad. La cuantificación de la constante elástica vertical del cantilever se considera una de las principales fuentes de error en las medidas de fuerza (10-20%) [10].

En segundo lugar, se calcula la penetración con la siguiente relación entre distancias:



$$\delta_1 = Z - \delta_c \quad (3.5)$$

Finalmente, con estos cálculos se dispone de las dos variables para representar gráficamente la curva fuerza-penetración.

En este trabajo experimental se incorpora a las curvas de fuerza una tercera variable, la temperatura. Dada la dispersión de resultados, la aplicación de métodos estadísticos se hace indispensable para la obtención de resultados cuantitativos.

### 3.1.3.1. Curvas de fuerza.

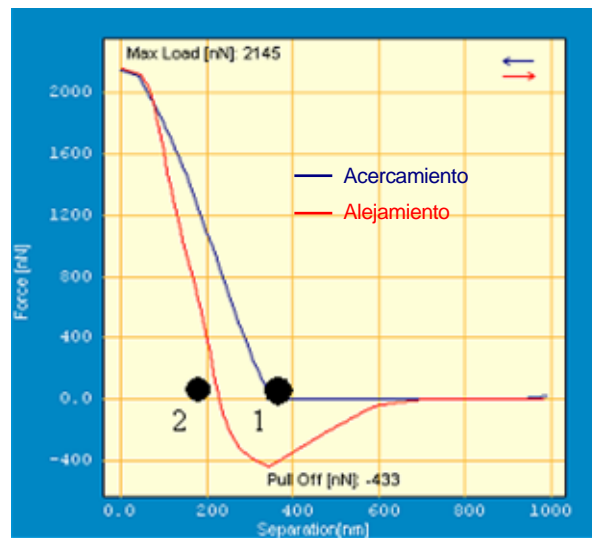
En primer lugar se prepara la muestra (ejemplo en el punto 3.1.4.) Se realizan las curvas de fuerza variando la temperatura. Se han hechos algunos estudios de la relación entre la fuerza de adhesión y la temperatura. Luengo et al. [11] combinan las variables tiempo y temperatura para estudiar sus efectos en experimentos con el aparato de fuerzas superficiales (SFA). Por encima de la temperatura de transición vítrea se muestra un aumento considerable de la fuerza de adhesión entre las superficies de poli(n-butilmetacrilato). Este incremento se explica con el aumento de la superficie efectiva de contacto, probablemente debido al movimiento de las cadenas a través de la interfase [11].

Lam y Newton investigaron el efecto de la temperatura en la adhesión de partículas con el método de centrifugación [12]. Estos autores encontraron una relación de Arrhenius entre la temperatura y la fuerza de adhesión entre partículas de polietilenglicol o carbonato de calcio y acero inoxidable. Por otro lado, Toikka et al. aplicaron el AFM para estudiar el efecto de la temperatura en la adhesión entre partículas de zirconia rígida y una película de poliéster [13]. La fuerza de adhesión incrementaba hasta dos órdenes de magnitud cuando el poliéster se calentaba por encima de su temperatura de transición vítrea.

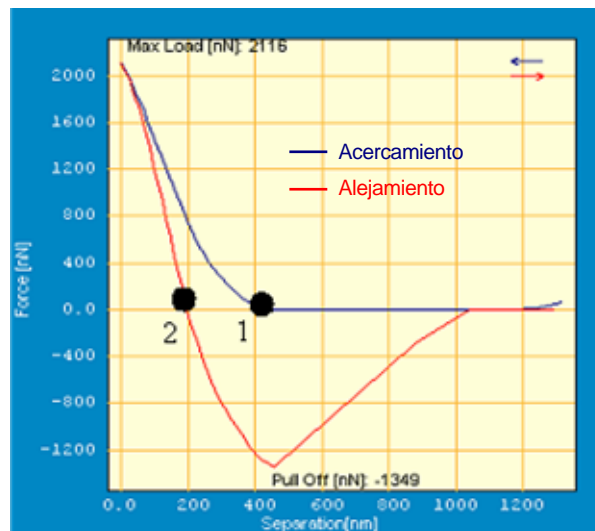
También se aprecia la transición vítrea en la forma de las curvas de fuerza. Por ejemplo, en el caso de una poliamida, ésta se deforma elásticamente debido a la presión ejercida por la punta a  $T < T_g$  y, sin embargo, a  $T \leq T_g$  su comportamiento es plástico. Esta plasticidad se



manifiesta con claridad en las siguientes curvas de fuerza - penetración a dos temperaturas distintas:



**Figura 3.9.** Curva de fuerza-penetración de un polímero (PA) a 90°C



**Figura 3.10.** Curva de fuerza-penetración de un polímero (PA) a 105°C.

Para cada una de estas gráficas se observa cómo la curva de ida y de vuelta no coinciden. Ya que debido a la deformación de la superficie la punta deja antes de penetrar en la vuelta. El tamaño de dicha deformación se puede calcular como la diferencia de



penetración entre los puntos 1 y 2. La temperatura favorece la deformación de la poliamida, ya que aumenta la plasticidad de la muestra.

La pendiente de la curva fuerza - penetración es un parámetro que puede relacionarse con la dureza puesto que nos permite estimar el módulo de Young del material. La dureza se relaciona con la pendiente; a mayor pendiente se necesita aplicar una fuerza mayor para penetrarlo, y por tanto, su dureza es más alta.

En la curva 3.10 se observa una zona de transición entre la zona de no contacto y la zona de contacto hasta que se observa una pendiente constante. Al principio, la punta se encuentra con una zona de la superficie mucho más blanda y a medida que se va introduciendo en la superficie la dureza va aumentando. Este fenómeno está relacionado con el movimiento de las cadenas que se ve más favorecido en las cadenas menos confinadas, las más exteriores (también puede influir la contaminación por partículas de agua, etc).

#### **3.1.4. Ejemplo de preparación de muestra**

A continuación se explica detalladamente una preparación de la muestra para ser utilizada en el AFM. El primer paso consiste en elegir un sustrato.

La mica se ha seleccionado como soporte en numerosos trabajos por dos razones principales: por un lado, la mica es atómicamente plana con lo que podemos obtener una muy buena resolución lateral i conseguimos extender adecuadamente nuestra muestra polimérica. Y por otro lado, la preparación de la superficie de mica es muy sencilla, ya que permite ser clivada, con lo que se obtiene una superficie virgen y limpia al eliminar las últimas capas del material.

La mica utilizada es moscovita  $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ , un aluminosilicato monocristalino laminar, donde las unidades están apiladas en capas de 0,1 nm de espesor. Si la mica se cliva, su superficie queda cargada negativamente debido a que las fronteras de las capas disponen de iones  $K^+$ , iones que se eliminan al clivar.



La preparación comienza cortando un cuadrado de 1x1cm de mica para que se pueda adaptar así a las dimensiones del portamuestras del AFM. Es preferible reducir el espesor de la mica con un “cutter” a unos centenaes de micrómetros para aumentar la estabilidad mecánica de la muestra. Una vez obtenido un trozo de mica con las dimensiones apropiadas se limpia clivándolo con cinta adhesiva hasta que se haya eliminado una capa completa de mica. Una vez limpiado es importante utilizar la mica cuanto antes o en caso contrario, conservarla en una atmósfera adecuada para evitar cualquier tipo de contaminación.



**Figura 3.11.** Preparación de la superficie de mica.

Una vez preparada la mica, se extiende sobre ella una gota del polímero en disolución. Dada la sensibilidad del AFM, los polímeros deben extenderse sobre la superficie de mica, formando una lámina de rugosidad media muy baja.

En una muestra con una rugosidad mayor que la altura de la punta (de centenaes de nm), lógicamente, esta punta no podrá reseguir la superficie. Por estas razones, se preparan superficies con una rugosidad media muy baja y siempre inferior a la altura de la punta.

El polímero se prepara por el método de *spin coating* (figura 3.12). En primer lugar, se prepara una disolución saturada de polímero, después se coloca la mica en el portamuestras del *spinner* y se enciende la bomba de vacío para que no se mueva. En segundo lugar, se



derraman unas gotas de disolución sobre la mica y se conecta el equipo a unas revoluciones (entre 100 y 3000 rpm, dependiendo de la disolución polimérica) y un tiempo concreto (no suele superar el minuto). Esta técnica es sencilla y esta muy extendida para aplicar una capa fina y uniforme de polímero sobre un sustrato plano. Una cantidad en exceso de polímero en disolución se coloca sobre el sustrato. Este sustrato es rotado a velocidades altas para eliminar el fluido por fuerza centrífuga. La rotación se continúa durante un tiempo, mientras que el fluido se separa del sustrato hasta que la película alcanza el espesor deseado. El disolvente suele ser volátil, evaporándose simultáneamente.



**Figura 3.12.** *Spinner WS-400A-6TFM/LITE/8KRPM.*

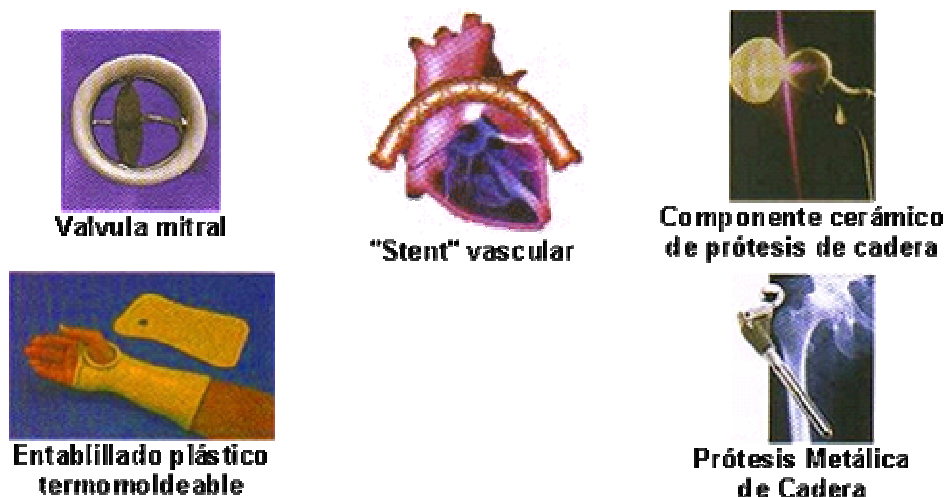


### 3.2. INTRODUCCIÓN A LA CARACTERIZACIÓN DE BIOPOLÍMEROS MEDIANTE AFM.

La mayoría de los materiales utilizados actualmente en dispositivos para aplicaciones biomédicas constituyen materias primas (“commodities”) estándar que se usan no sólo en medicina sino en otras y muy variadas áreas de la producción industrial. De entre ellas es posible señalar unas veinte formulaciones básicas que se aplican en biomateriales, catorce de ellas son poliméricas, cuatro metálicas y dos cerámicas. Es por lo tanto evidente, la creciente importancia de los materiales poliméricos en este campo.

Los polímeros son materiales constituidos por grandes moléculas (macromoléculas) formadas por la unión entre sí de moléculas pequeñas llamadas monómeros. La unión de dichos monómeros puede dar lugar a cadenas lineales, a cadenas ramificadas o a redes más complejas (entrecruzamiento). Las distintas formas de asociación de los monómeros confieren propiedades específicas al polímero y, por lo tanto, su utilidad para diversas aplicaciones. Los principales polímeros empleados en aplicaciones médicas y farmacológicas son: el polietileno de baja densidad LDPE (acrónimo de *Low Density Poly Ethylene*) 22%, el policloruro de vinilo (PVC) 20%, el poliestireno (PS) 20%, el polietileno de alta densidad HDPE, (acrónimo de *High Density Poly Ethylene*) en la que los monómeros de etileno están asociados en forma de cadenas lineales 12%; el polipropileno (PP) 10%, los poliésteres termorrígidos 4%, los poliuretanos (PU) 2%, los acrílicos 2%, el nylon (poliacetato) 2%, epoxis 1% y otros (poliacetales, celulósicos, poliésteres termoplásticos, policarbonatos, polisulfonas, siliconas, resinas urea-formaldehído) en un 5%, (el número que sigue a cada uno de ellos representa la participación porcentual de este en el total de los polímeros que se usan como biomateriales).





**Figura 3.13.** Algunas aplicaciones de los biopolímeros en medicina.

El desarrollo racional de un dispositivo o pieza implantable debe tener en cuenta los requerimientos de su aplicación y adoptar los adecuados criterios para la selección o diseño y desarrollo de los materiales. Debe considerar tanto la capacidad del material para adquirir de manera reproducible la forma que debe tener la pieza final, así como su biocompatibilidad y bioestabilidad.

La aplicación de criterios racionales de diseño ha recibido un fuerte impulso con el desarrollo de técnicas tales como la microscopía de fuerza atómica (AFM, acrónimo de *Atomic Force Microscopy*) y la microscopía de efecto túnel (STM, acrónimo de *Scanning Tunnel Microscopy*), que permiten caracterizar la superficie de un material a escala atómica. Esta información, junto al conocimiento de cuáles son los procesos biológicos que se estimulan como consecuencia de la estructura química y la topografía de cada biomaterial, ha llevado al desarrollo de una nueva generación de biomateriales cuyo diseño se basa en la observación del ordenamiento estructural de su superficie. También, en el reconocimiento en ella de sitios precisos donde tienen lugar las reacciones que definen la respuesta biológica y en general, del estudio de cómo el ensamble de moléculas en una superficie es capaz de desencadenar y controlar diferentes reacciones en la materia viva. Incluye la obtención de formulaciones especiales (en cuanto a la química, estructura, propiedades en masa y de superficie) y el diseño de protocolos de producción,





esterilización y evaluación del funcionamiento biológico (biocompatibilidad) acordes a los requerimientos impuestos por la aplicación clínica específica. La biocompatibilidad de los dispositivos médicos está estrechamente relacionada a las propiedades estructurales y de superficie de los materiales utilizados. Es necesario así el diseño, producción, estudio y control de los sustratos poliméricos capaces de determinar la respuesta «in vivo» a escala del nanómetro buscando complementar, reforzar o inducir aquellos procesos biológicos deseados.

Dado que los polímeros son los componentes mayoritarios (más del 80%) utilizados en la fabricación de dispositivos biomédicos de alto valor añadido, es importante llevar a cabo actividades de investigación, desarrollo y docencia que permitan el avance del conocimiento y la formación de profesionales en el área de los biomateriales en general y de los polímeros biomédicos en particular. Los biomateriales son una parte importante de algunos tejidos (productos) ingenieriles. El término *biomaterial* se puede describir como un material implantado en el cuerpo, o un material que contacta con los fluidos del cuerpo fuera de él. Los biomateriales sirven como andamios mecánicos para soportar las células, pero puede también ser diferenciado para modificar la respuesta celular (por ejemplo, a través de la adhesión específica de moléculas), y para cambiar las propiedades mecánica y química con el tiempo (por ejemplo, a través de la liberación de factores o de la degradación del polímero).

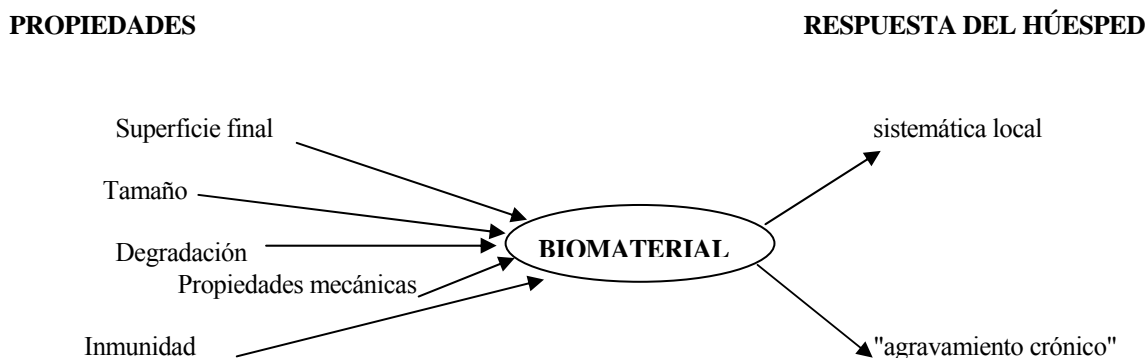
Los biomateriales se caracterizan por su interacción con moléculas biológicas, células y tejidos [14]. Como ocurre en general con todos los materiales, la superficie del biomaterial a menudo tiene características distintas del resto o "bulk" del material, igual que para situaciones biológicas especiales, tales como la habilidad para estimular el sistema inmune del huésped.

### **Propiedades superficiales**

La interacción entre un material y una célula se dicta por interacciones no específicas (por ejemplo, repulsiones electrostáticas, fuerzas de Van der Waals, fuerzas de solvatación), por interacciones específicas (tales como el encuadrado (binding) de un receptor molecular) y por el tipo de superficie.



Algunas interacciones específicas están controladas por los receptores de la célula, las cuales son esencialmente macromoléculas de glicoproteína embebidas en la bicapa lipídica que envuelve la célula. Ésta tiene un espesor aproximado de 2-50 nm con un dominio transmembránico de 6-8 nm. Así en los conjuntos biológicos (células, proteínas, etc), esta interacción específica atractiva viene regida por fuerzas atractivas y repulsivas no específicas de decenas de nanómetros. Hay un gran número de familias de receptores de adhesión, tales como inmunoglobulinas, selectinas, integrinas y proteoglicanos. Las interacciones específicas pueden ser beneficiosas en los biomateriales para conferir unas propiedades adhesivas específicas.



**Figura 3.14.** Propiedades del material que afectan a la respuesta del huésped

Una vez descritas brevemente las propiedades del biomaterial y la respuesta del huésped se muestran a modo de ejemplo una aplicación ingenieril concreta de los biopolímeros: su uso como tejidos (los cuales pueden ser no-adhesivos (ej. teflón), reabsorbibles (ej. ácido poliglicólico) o hidrogeles tejidos (ej. Polihidroximetil metacrilato)), ver tabla 3.1.



**Tabla 3.1.** Ejemplos de polímeros sintéticos con aplicaciones en tejidos ingenieriles

<b>POLÍMERO (poliéster)</b>	<b>CARACTERÍSTICAS FÍSICAS</b>	<b>APLICACIONES CLÍNICAS POTENCIALES</b>
poli(ácidoglicólico)	Fibras sólidas	Cartílago, músculo
poli(ácidoláctico)	Tubos, esponjas	válvulas, huesos
poli(caprolactona)	Tornillos	tejidos cardíacos
poli(vinilalcohol)	Hidrogeles, esponjas	cartílago
poli(etilenglicol)	Hidrogeles, sólidos	Cartílago, nervio
poli(anhidro)	Redes, sólidos	Huesos

Sin duda alguna, otra de las aplicaciones más importantes de los biopolímeros es como implante. En un implante es muy importante sus condiciones iniciales, hay que controlar la química superficial, la cual se puede dividir en tres escalas de longitud: La escala de longitud subcelular ( $<10 \mu\text{m}$ ), el microentorno celular ( $10\text{-}100 \mu\text{m}$ ) y las estructuras supracelulares ( $>100 \mu\text{m}$ ).

Algunos procesos biológicos pueden influir en el proceso de construcción que tiene lugar justo después del implante. El éxito de la ingeniería de construcción del tejido está drásticamente influenciada por las primeras respuestas de la superficie química. Una importante característica de la superficie química in vivo es que es fuertemente dinámica, por ejemplo, se da la adsorción de proteínas de serum, adhesión de células, etc.

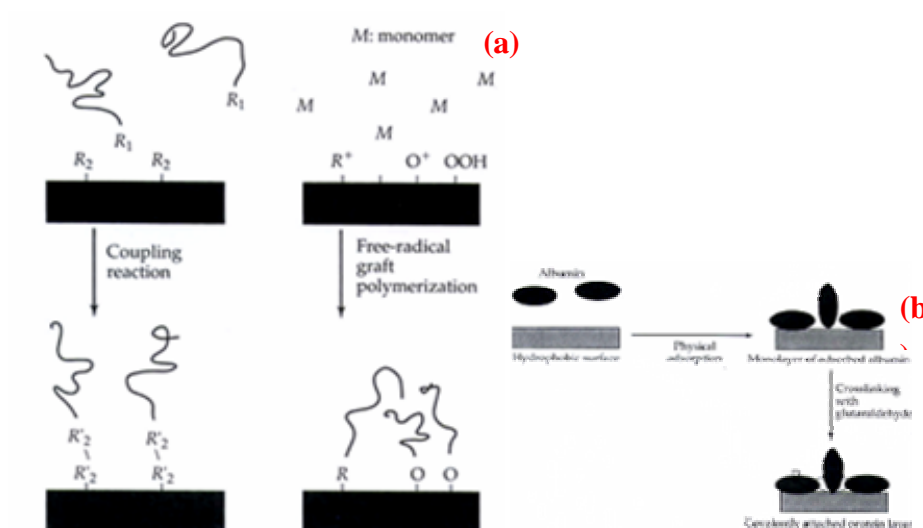
Para tejer la química superficial de un biomaterial se puede añadir algo a la superficie que (a) facilite la adhesión de la célula o la proteína, (b) deteriore la adhesión de la célula o la proteína o (c) combinación de ambas.

La topografía de la superficie también es importante en las tres escalas de longitud, las características topográficas a escala subcelular pueden modular la orientación de la célula y la migración directa.



A continuación analizaremos que ocurre a escala subcelular (<10 μm) ya que es el objeto de estudio en el presente trabajo y es por tanto, el campo de trabajo del AFM (más concretamente (<0,1 μm).

La manera más significativa para modificar la función del tejido a nivel subcelular es recurriendo a una respuesta biológica específica a través de la química de superficie del biomaterial. Existen diferentes métodos para inmovilizar ligandos para receptores celulares específicos. Por ejemplo, los enlaces covalentes usando moléculas enlazadas, enlaces covalentes usando fotoquímica, o adsorción de proteínas. En la figura se representa esquemáticamente los enlaces covalentes sobre una superficie activada, comparando una superficie polimérica inyectada de monómeros y una superficie polimérica funcionalizada (p.ej. crecimiento del polímero sobre la superficie). Por último, en la figura 3.15 (b) se muestra el injerto de un polímero foto-inducido sobre un vidrio modificado.



**Figura 3.15. (a)** Inmovilización de proteínas vía adsorción y entrecruzamiento covalente y **(b)** injerto de un polímero foto-inducido sobre un vidrio modificado.

Una vez descrito lo que ocurre a nivel subcelular se procede a una descripción del equilibrio de adhesión de un modo más general.

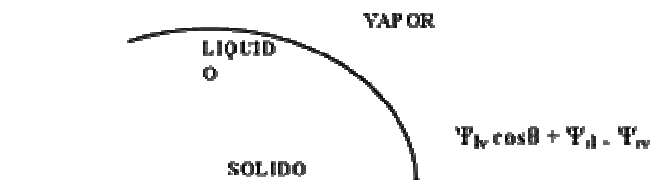


Los procesos por los cuales la célula se adhiere a la superficie han sido descritos con modelos termodinámicos simples que comparan células sobre gotas interaccionando con una superficie ubicada en un fluido. A continuación, se introducirá un modelo simple que ayuda a conceptualizar las interacciones en la superficie célula-biomaterial. La ecuación de Young es a menudo usada para describir el equilibrio de un líquido, un vapor y un sólido. Las energías de la interfaces y el ángulo de contacto del líquido con el sólido se relacionan mediante la ecuación 3.6:

$$\Psi_{lv} \cos\theta = \Psi_{sv} - \Psi_{sl} \quad (3.6)$$

donde  $\Psi$  es la energía libre por unidad de área y (s) sólido, (l) líquido, y v (vapor). Esta ecuación es un balance de fuerzas en la línea de contacto de las tres fases y la fuerza de adhesión

$$\text{Fuerza de adhesión} = \Psi_{cs} - \Psi_{cl} - \Psi_{sl} \quad (3.7)$$



**Figura 3.16.** Imagen esquemática del ángulo de contacto y las energías interfaciales.





## 4. EJEMPLOS DE APLICACIÓN DEL AFM EN LA INGENIERÍA POLIMÉRICA: CASOS PRÁCTICOS.

### 4.1. ESTUDIOS DE CRISTALIZACIÓN DE POLÍMEROS

#### 4.1.1. Introducción

Los polímeros cristalinos (Anexo A) en el estado sólido exhiben una morfología muy compleja en la cual los órdenes estructurales ocurren en un amplio rango de niveles dimensionales. Se pueden identificar cuatro niveles de orden en diferentes escalas de longitud en los polímeros: la celda unidad en una dimensión escalar subnanométrica, los monocristales de varias decenas de nm en el eje de la cadena (2<sup>a</sup>) hasta varias micras en la dirección normal al eje (3<sup>r</sup> nivel) y los agregados cristalinos (4<sup>o</sup>), por ejemplo las esferulitas, hedritas y las estructuras en hileras, las cuales contienen varios miles de monocristales. Para los polímeros, el rango puede extenderse en casos extremos a varios milímetros. Las largas cadenas flexibles llevan a una cristalización única raramente encontrada en otros casos de moléculas “cortas”. La morfología es de gran importancia comercial ya que esta determina las propiedades macroscópicas del material.

La comprensión del desarrollo de las estructuras cristalinas puede facilitar el entendimiento de las propiedades macroscópicas. No es coincidencia que los progresos en el entendimiento de los materiales poliméricos se correlacionen con los avances en el desarrollo instrumental y técnicas experimentales, por ejemplo, el perfeccionamiento de la microscopía TEM permitió el descubrimiento del crecimiento en solución de monocristales y se descubrió que macromoléculas en cristales se plegan sucesivamente sobre si mismas. Esto ha llevado a la propuesta del concepto de cadena *folded* para la estructura secundaria. Tal y como habíamos mencionado anteriormente, las aplicaciones de Microscopía de Sonda Próxima (SPM) han ganado una amplia aceptación como técnica complementaria y mejorada (Anexo C3) a la



microscopía electrónica tradicional [15] y a la microscopía óptica. En particular, el AFM como un subgrupo dentro del SPM. Estas técnicas permiten visualizar los cuatro niveles de jerarquía de los cristales poliméricos desde la escala nanométrica a la submilimétrica.

En estudios de polímeros semicristalinos, algunas cuestiones referentes al mecanismo de cristalización y al proceso de fundido continúan indescifrables. Estudios dinámicos del desarrollo morfológico han sido posibles con métodos ópticos, pero solamente puede ser investigado el cuarto nivel debido a la limitada resolución (Ej: Microscopía de polarización óptica [16]). Los modelos utilizados habitualmente fallan en la explicación de nuevas observaciones experimentales. Por ejemplo, las técnicas de difracción de rayos X en tiempo real, han profundizado en la organización molecular de los polímeros cristalinos durante los procesos de cristalización, encontrando evidencias de los estados iniciales de crecimiento cristalino [17] y de la evolución del segundo nivel *in situ* [18]. Las observaciones obligan a la revisión de los modelos existentes en las propuestas de los nuevos conceptos de cristalización polimérica.

Los estudios de cristalización convencionales no nos proporcionan una imagen exacta, principalmente debido a la incapacidad de los métodos corrientes establecidos para construir imágenes con información de tamaño real a nivel nanométrico durante el proceso de transición de fase. Estas técnicas no permiten conectar los diferentes niveles estructurales. El AFM en cambio, permite esta posibilidad a partir de una resolución subnanométrica en las diferentes escalas de longitud y además permite hacer una preparación de muestra simple, esto posibilita que registre los procesos dinámicos de transición de fase tomando imágenes en continuo *in situ* en tiempo real, tal como veremos en el punto 4.1.2. Hasta hace poco estos experimentos se restringían a temperatura ambiente [19], pero complementando el AFM con un sistema de calentamiento se pueden realizar estudios dinámicos del desarrollo morfológico en polímeros semicristalinos [20, 21]. Estos estudios son muy importantes ya que el crecimiento cristalino puede determinar las propiedades mecánicas del polímero, tal y como se resume a continuación.





#### 4.1.1.1. Comportamiento Mecánico.

En general se cree que los materiales poliméricos son mecánicamente débiles y en consecuencia sus propiedades mecánicas han sido prácticamente ignoradas en el pasado.

Actualmente muchos polímeros se usan para aplicaciones estructurales en el campo de la ingeniería sujetos a tensiones de considerable magnitud. Los valores de tenacidad, así como otras propiedades de los polímeros dependen de la estructura molecular y supermolecular de los mismos. Por lo tanto es posible registrar diferencias notables en sus propiedades mecánicas dependiendo de la estructura química, del peso molecular, grado de ramificación, fases amorfas y cristalinas presentes en el sistema, cargas y refuerzos presentes y de los cambios que provienen de las distintas técnicas de procesamiento utilizadas. Uno de los factores que limitan la mayor utilización de los materiales macromoleculares estructuralmente es la fisuración de los mismos. La aparición y propagación de las fisuras en el tiempo a causa de las características viscoelásticas de estos materiales es un fenómeno muy importante pero muy poco estudiado hasta el momento.

Resulta por ende, muy importante el estudio y comprensión de sus propiedades mecánicas, la determinación de las constantes materiales que gobiernan estos procesos y la implementación de métodos numéricos que permitan predecir el comportamiento de partes estructurales de forma arbitraria a fin de optimizar su diseño.

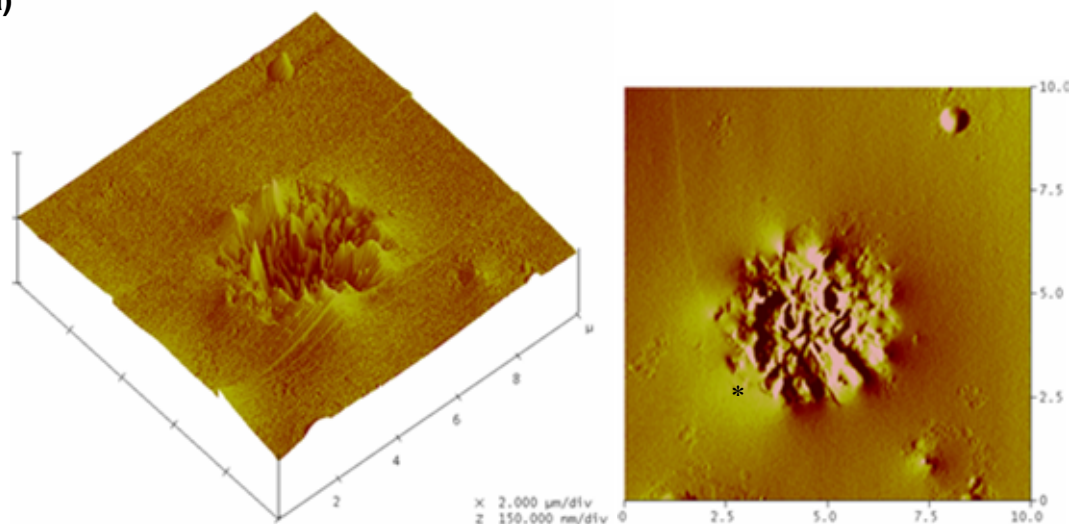
En esta área temática se contemplan todos los aspectos relativos al comportamiento mecánico de polímeros termoplásticos, termorrígidos y materiales compuestos e incluye las propiedades mecánicas, micromecanismos de fallo y deformación, mecánica de fractura, fatiga y *creep*.



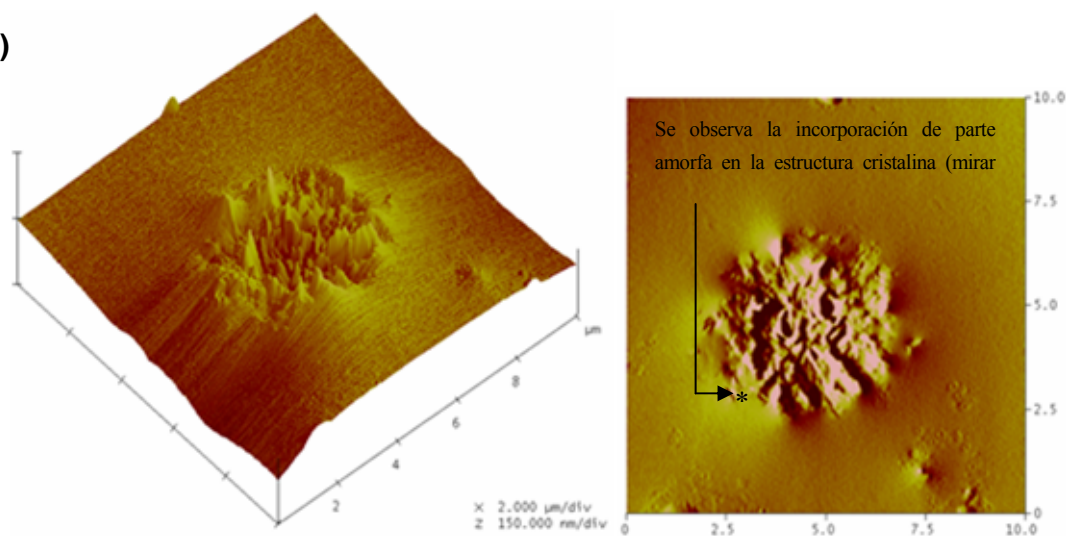
#### 4.1.2. Biopolímeros: Cristalización “in situ”

Se realiza un seguimiento de la cristalización in situ de un polímero tras fusión a 150°C y enfriamiento hasta 85°C manteniendo la temperatura 3h15' (tanto de la muestra como de la sonda). A continuación, se muestran las imágenes de AFM, las medidas se realizaron con una sonda de Si con una constante de fuerza de 0,3 N/m y una frecuencia de resonancia de 40KHz. Todas las imágenes se han realizado en modo *tapping*. En todas las imágenes, la foto de la izquierda corresponde a la imagen de altura en 3D y la foto de la derecha a la de amplitud en 2D. Por último, ambas imágenes corresponden a la misma área escaneada.

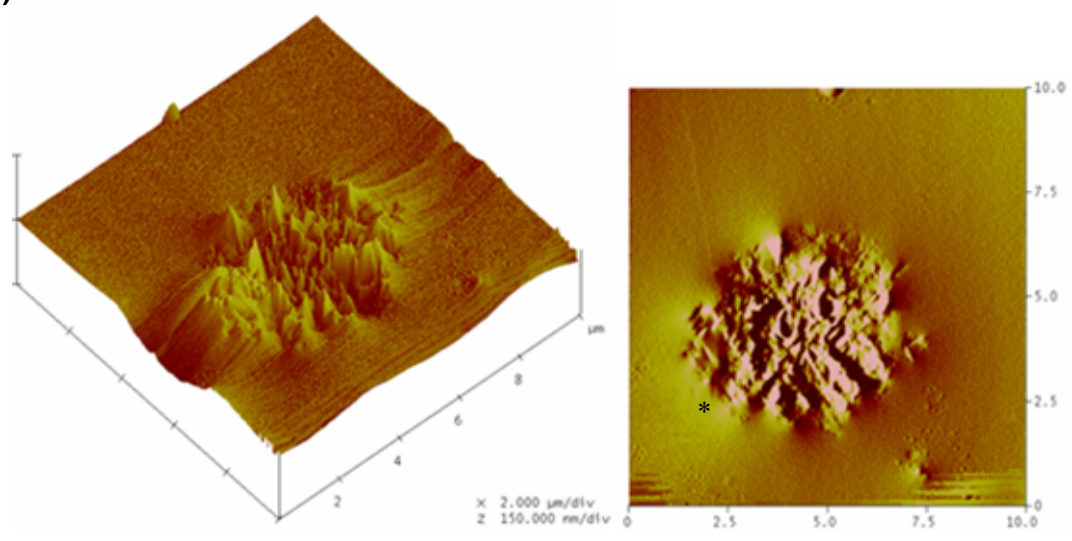
(a)



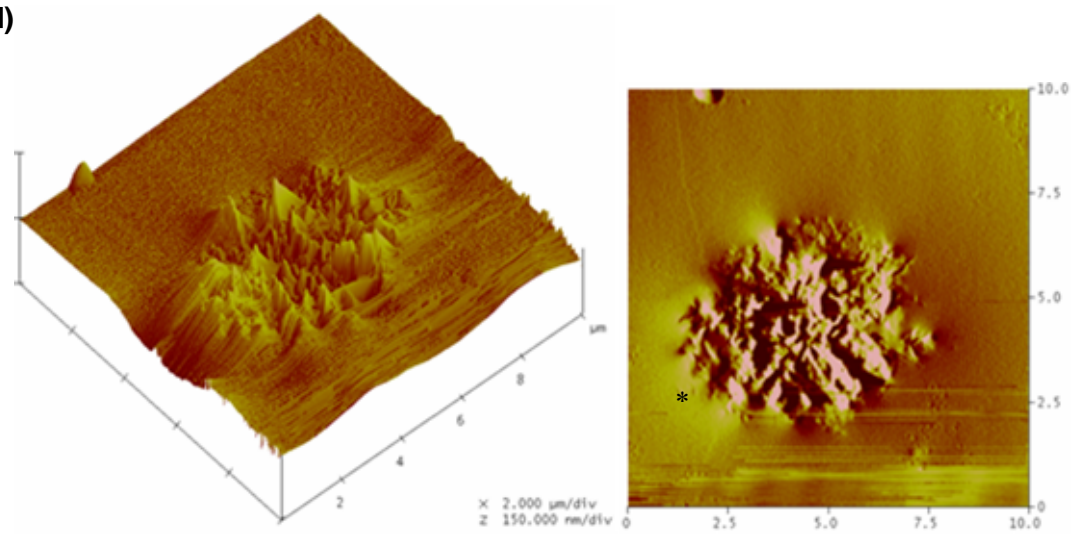
(b)



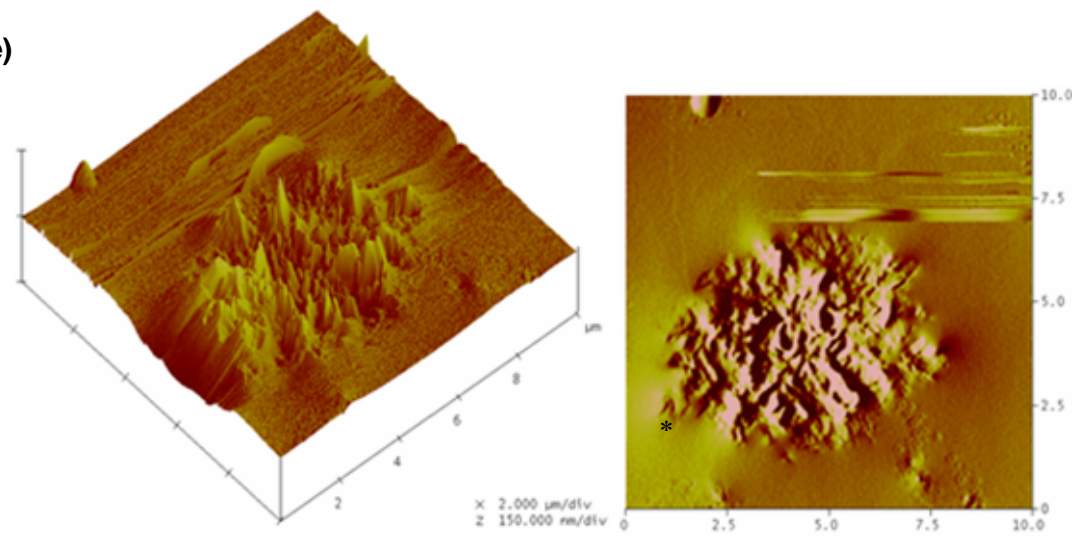
(c)



(d)



(e)



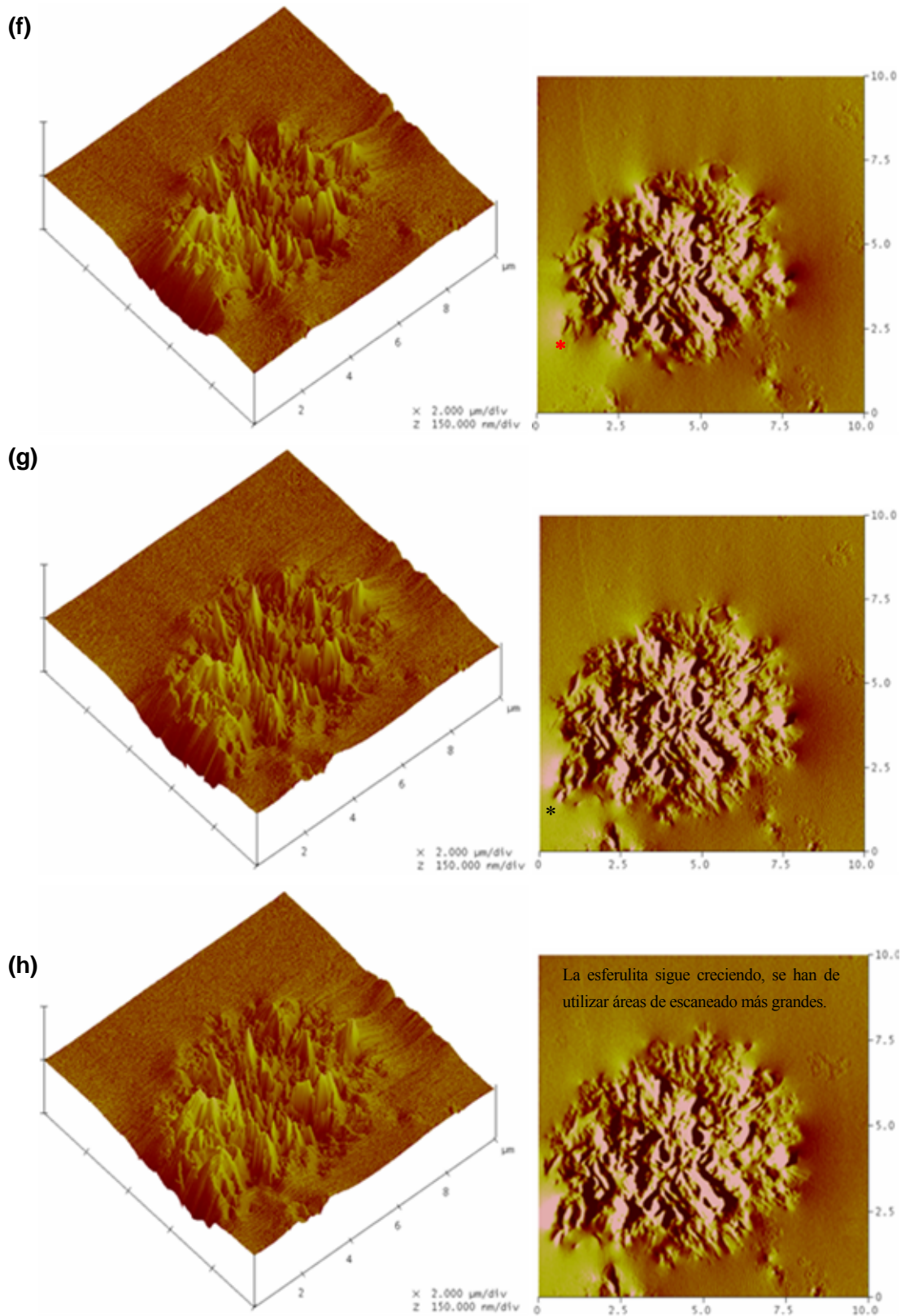
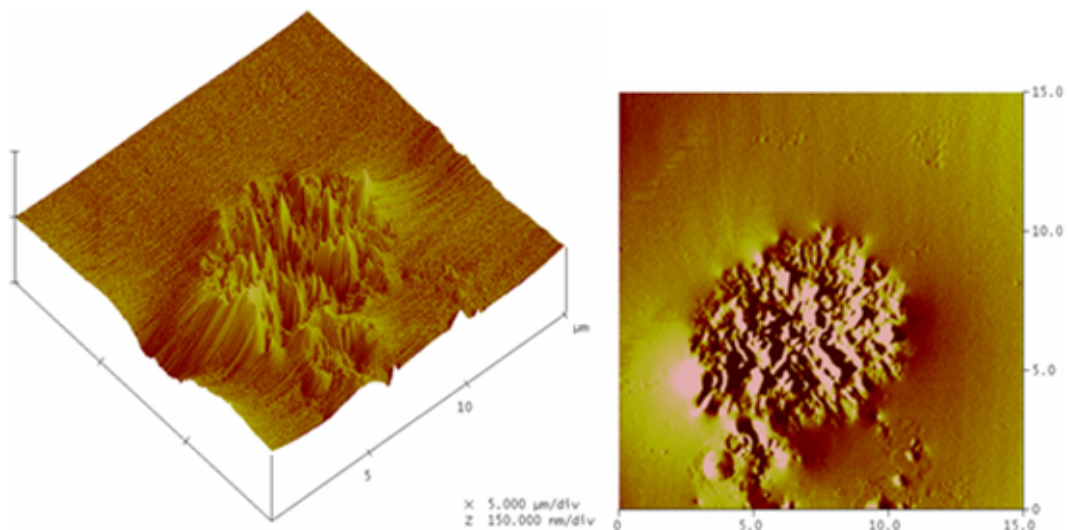


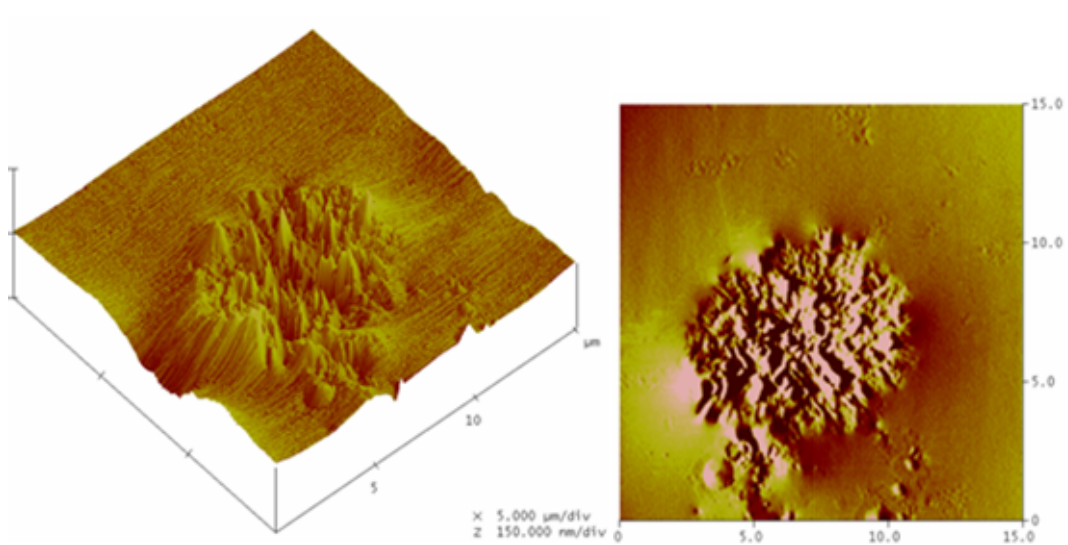
Figura 4.1 Imágenes (a-h) de 10  $\mu\text{m}$  x 10  $\mu\text{m}$  con un intervalo de 16' entre cada una.



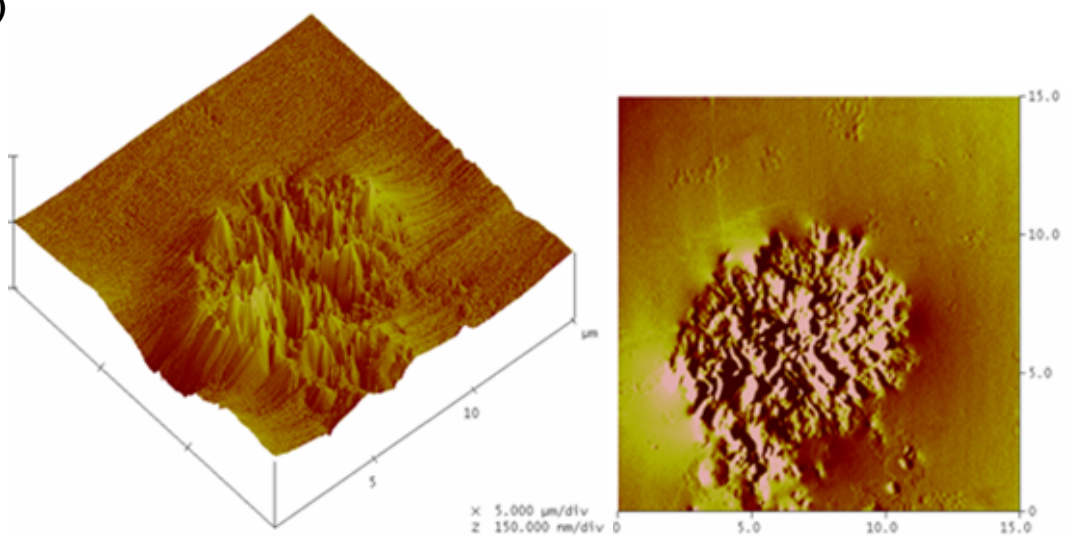
(i)



(j)



(k)



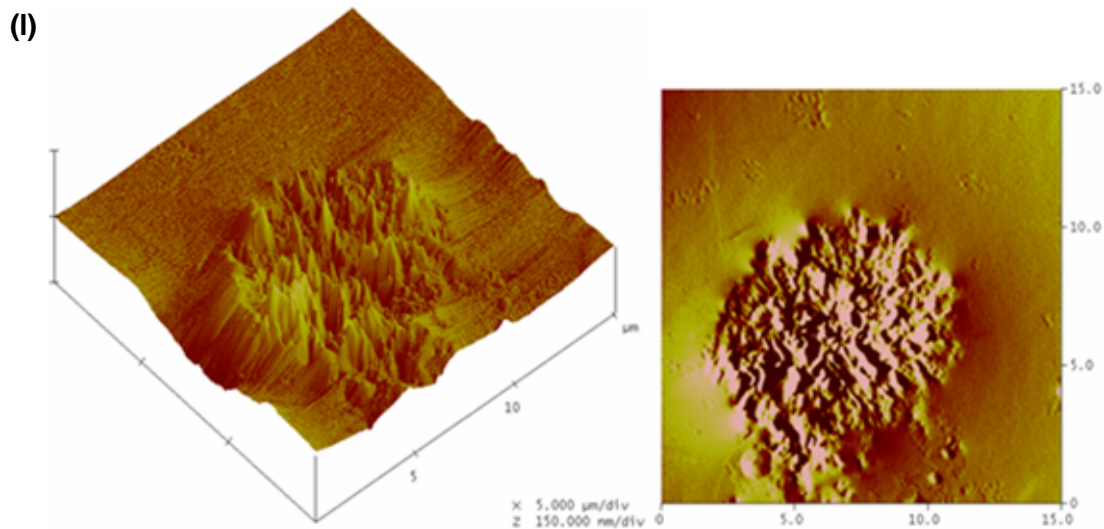
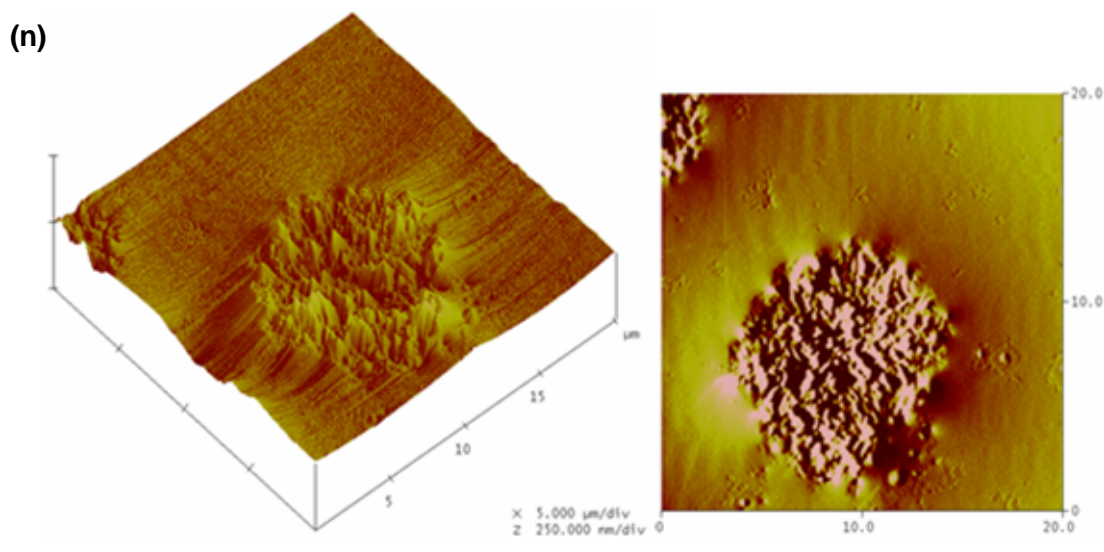
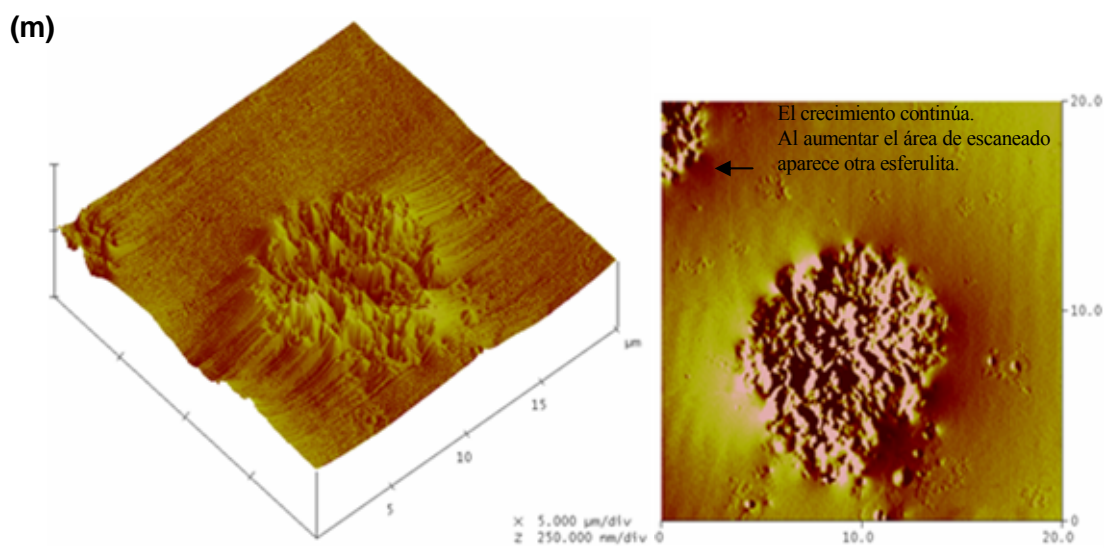
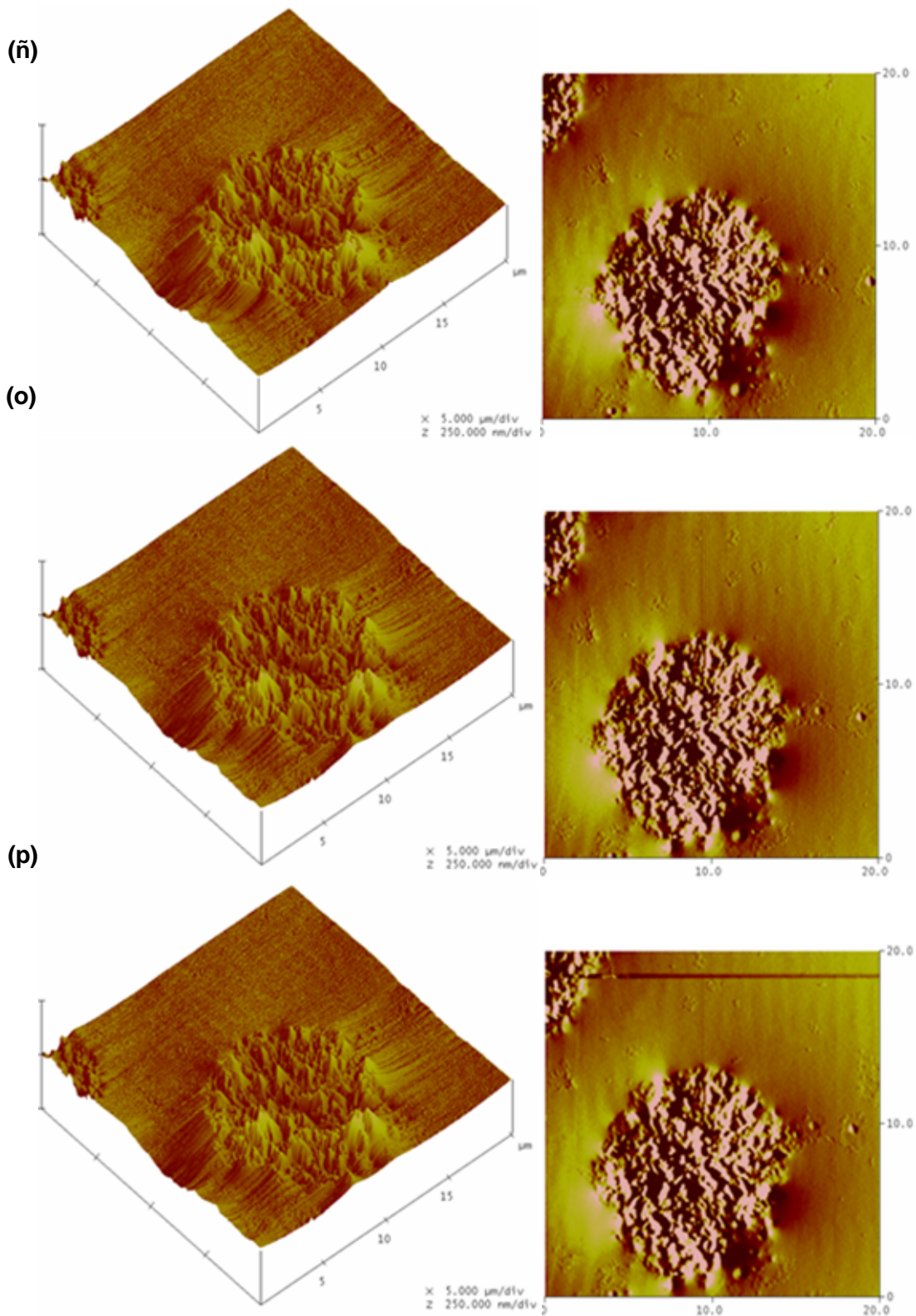


Figura 4.2 Imágenes (j-l) de  $15 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$  con un intervalo de  $16'$  entre cada una.

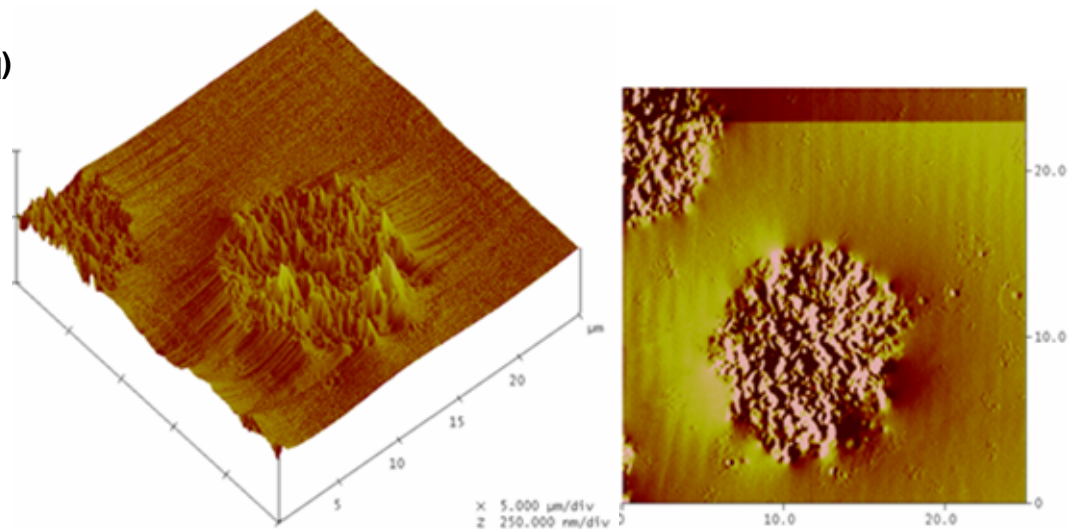




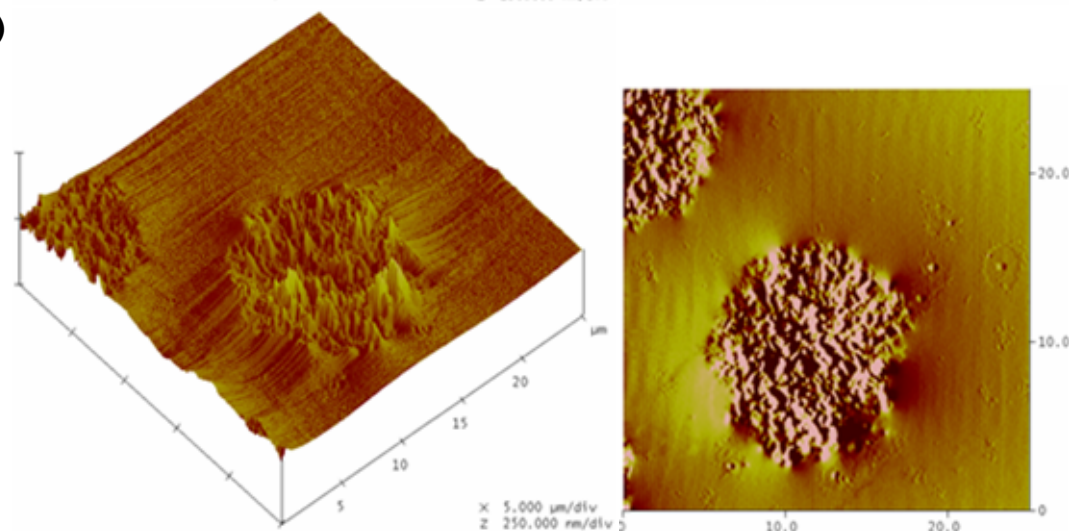
**Figura 4.3** Imágenes (m-p) de 20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$  con un intervalo de 16' entre cada una.



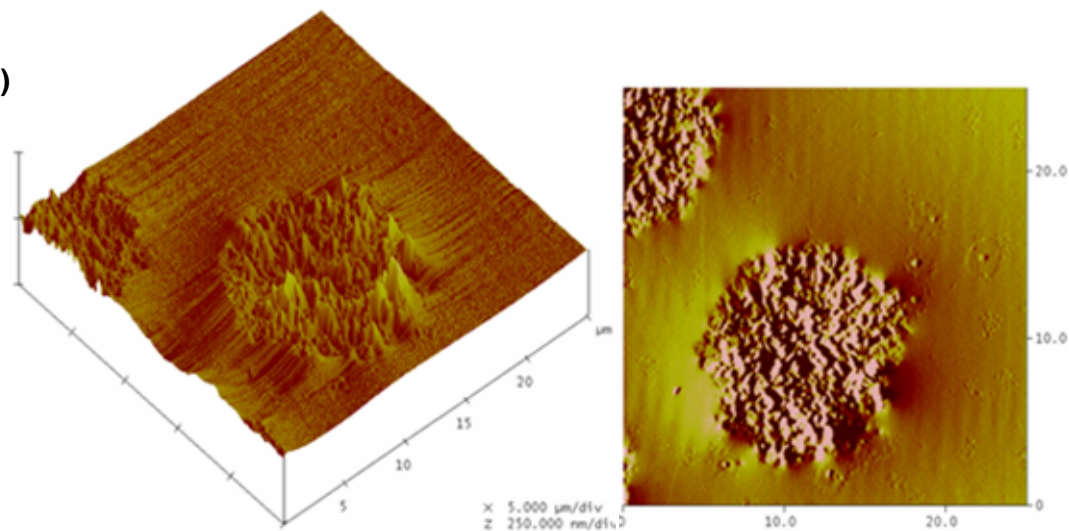
(q)



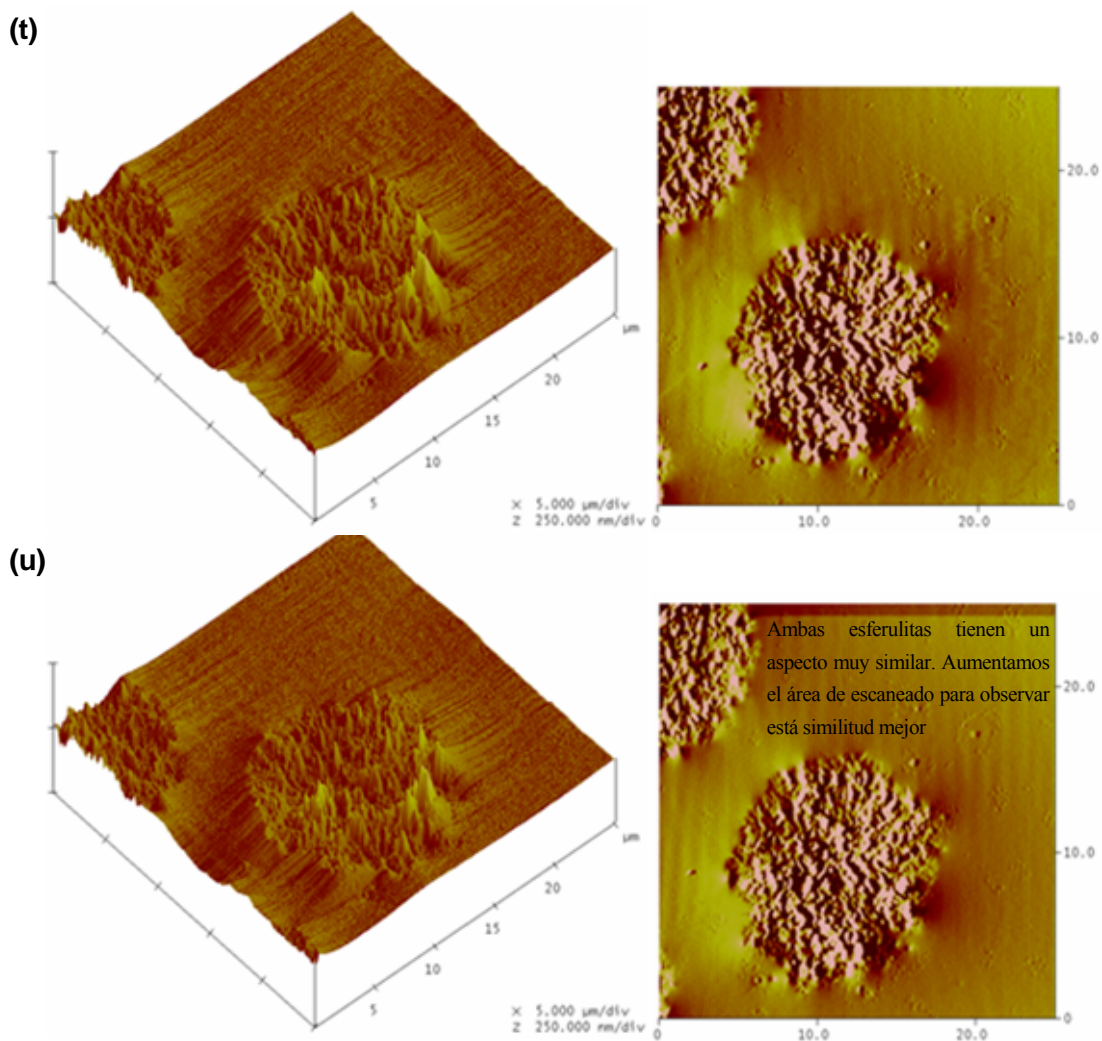
(r)



(s)



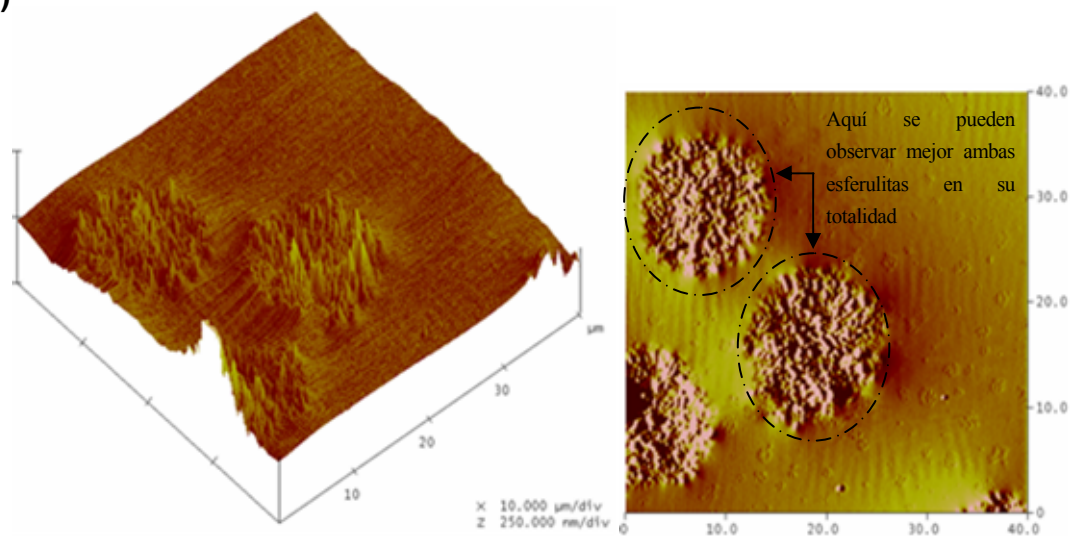




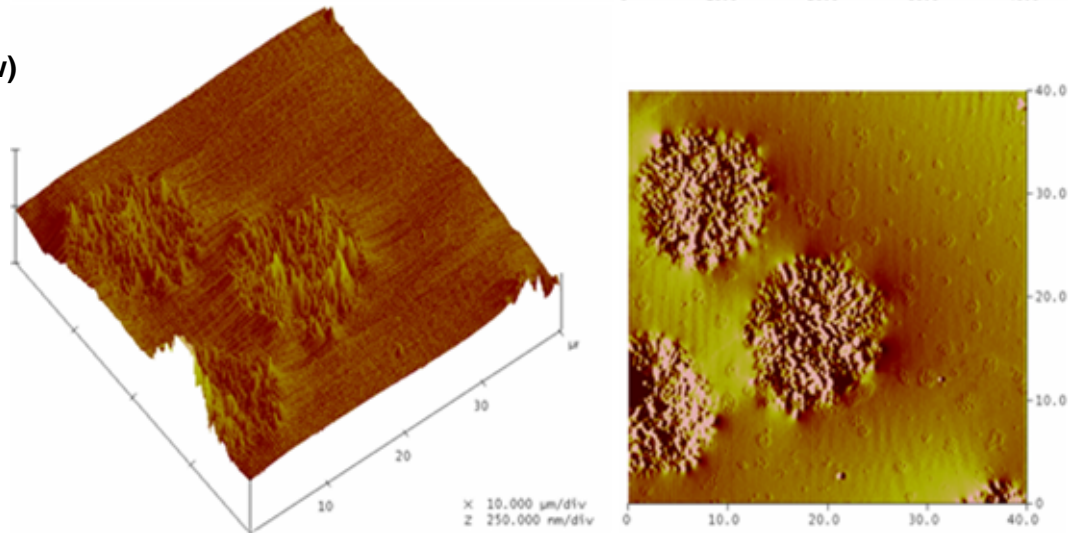
**Figura 4.4** Imágenes (q-u) de 25  $\mu\text{m}$  x 25  $\mu\text{m}$  con un intervalo de 16' entre cada una.



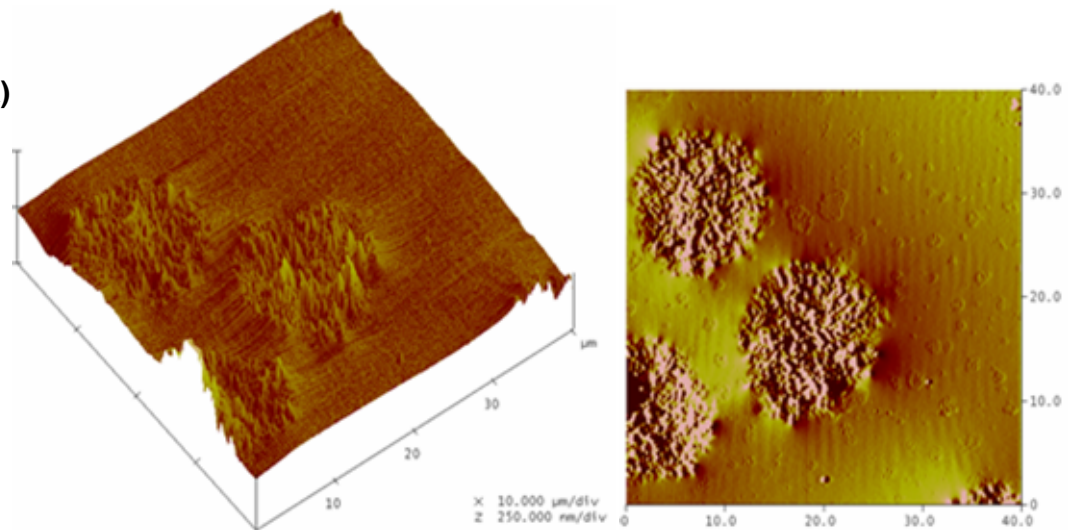
(v)



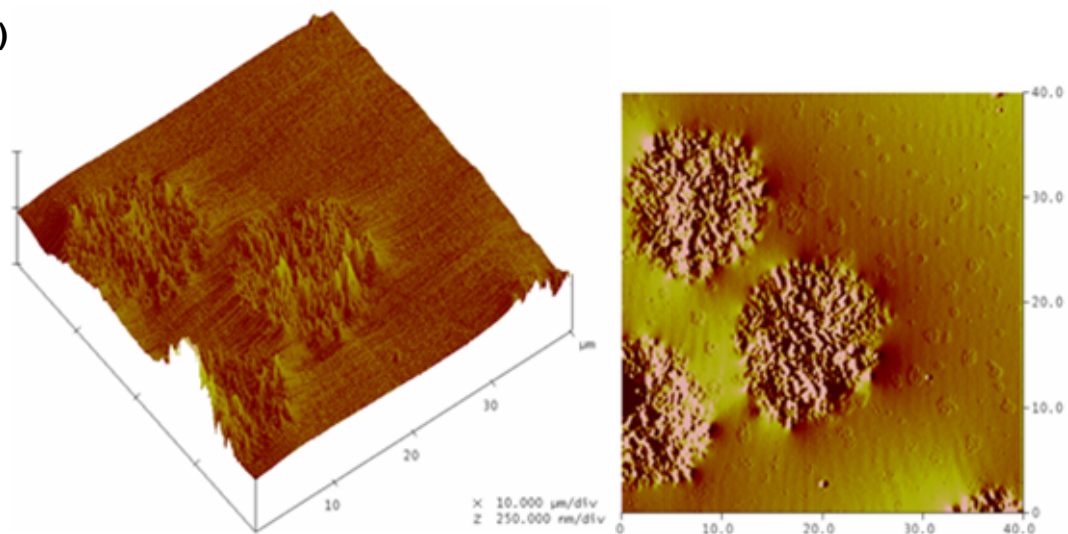
(w)



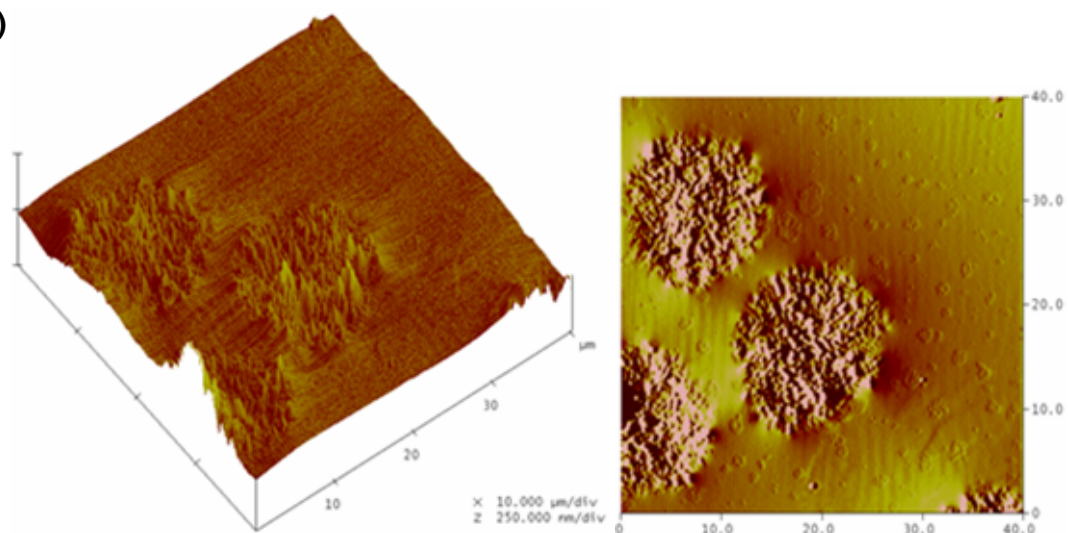
(x)



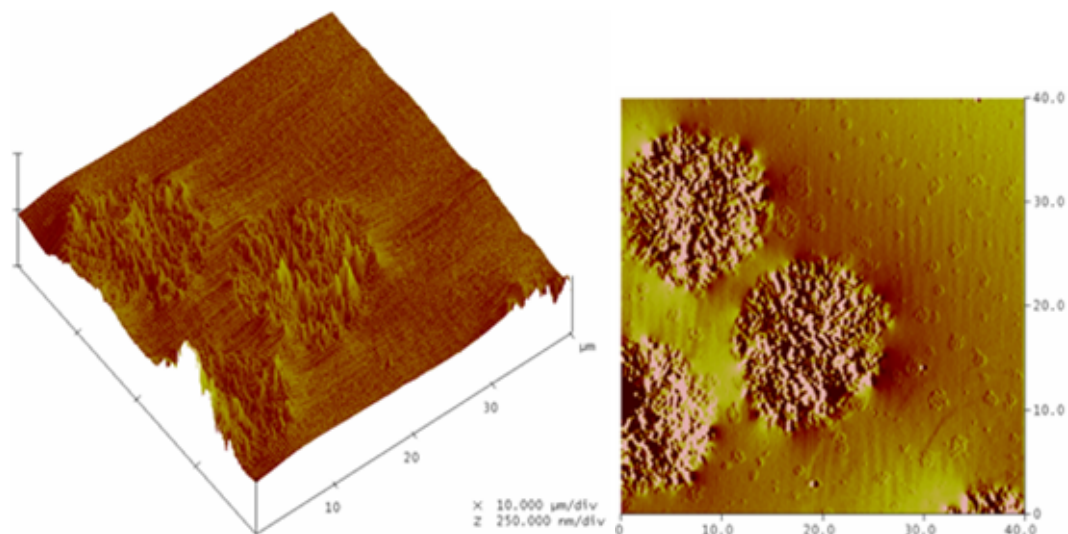
(y)

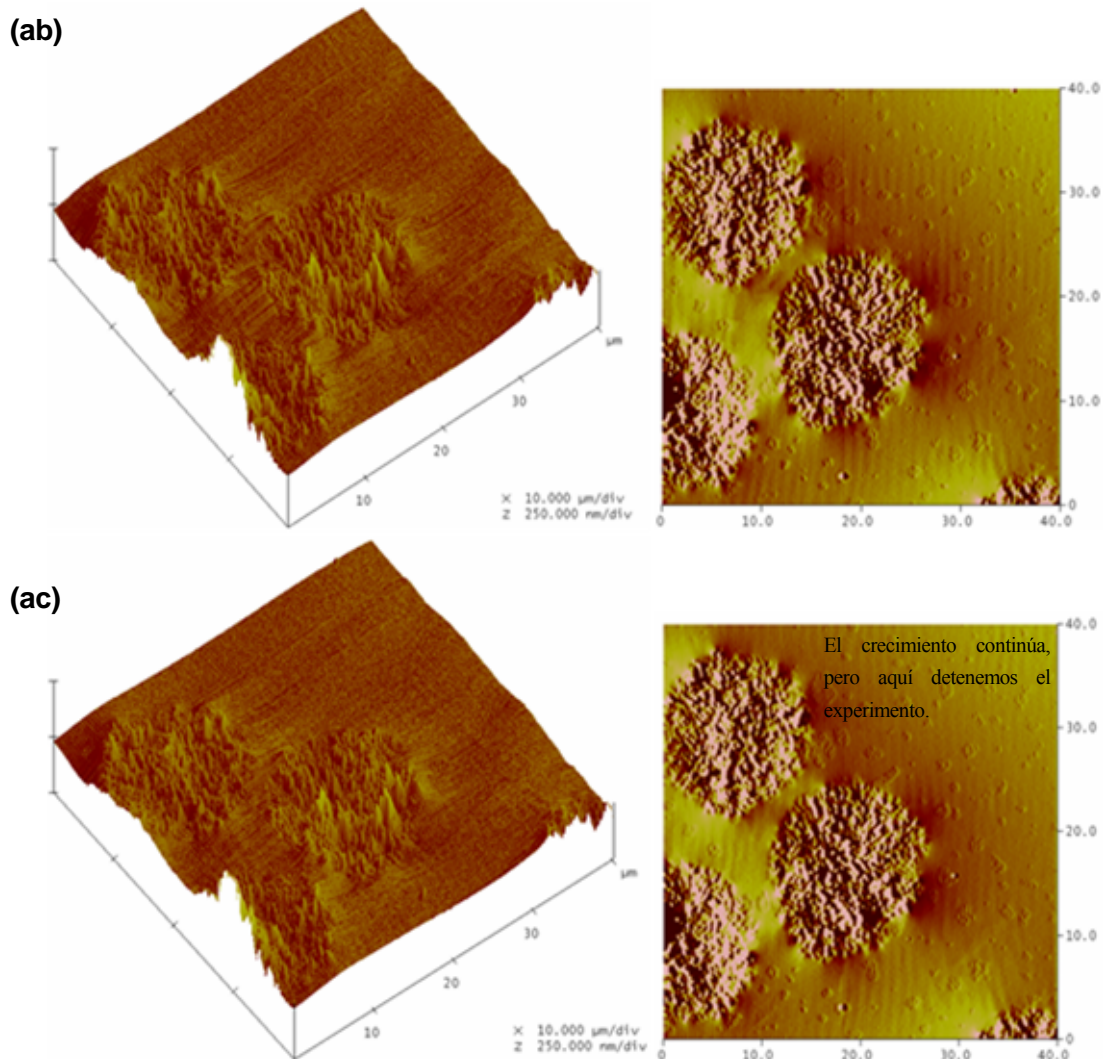


(z)



(aa)





**Figura 4.5** Imágenes (v-ac) de  $40\ \mu\text{m} \times 40\ \mu\text{m}$  con un intervalo de  $16'$  entre cada una.

En las anteriores imágenes se muestra la evolución del radio de la esferulita. Se observa como la esferulita no es perfectamente esférica y crecen aproximadamente a razón de  $2\ \mu\text{m}/\text{h}$  (eje largo) y  $1,6\ \mu\text{m}/\text{h}$  (eje corto), respectivamente. El experimento finaliza realizando un enfriamiento al aire.

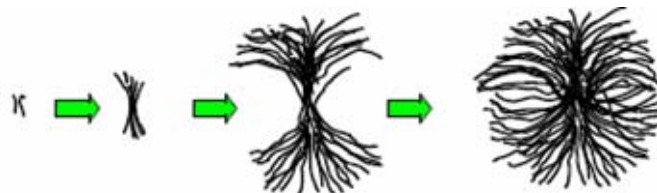
¿Qué obtenemos?

Una determinada morfología polimérica: **Agregados cristalinos, estructuras hedríticas y esferulíticas.**



En el fundido polimérico, los cristales no se encuentran prácticamente como entidades poliméricas. En los polímeros semicristalinos, el cristal es un agregado de un gran número de monocristales organizados usualmente en una disposición aproximadamente radial. Estas especies son mencionadas como esferulitas y son la forma morfológica dominante en el volumen de los polímeros cristalinos. En una esferulita la orientación de la unidad celda es tal que las cadenas se orientan perpendiculares a la orientación radial y que una dirección cristalográfica particular es paralela al radio [23]. El mecanismo por el cual los agregados cristalinos crecen y alcanzan su apariencia final ha sido ampliamente estudiado los últimos 20 años.

El desarrollo de nuevas técnicas ha mejorado los resultados del estudio. Imágenes de TEM de superficies poliméricas atacadas con permanganato permitieron descubrir la organización jerárquica de esferulitas poliméricas [23]. Los pasos sucesivos en el desarrollo esferulítico se muestran en la figura. Se acepta que el crecimiento esferulítico empieza a partir de un único cristal lamelar [24] o clúster lamelar [25]. La lamela inicial, “período dominante” crece a partir de las cadenas de polímero “más puras” y es la más rápida en crecer a causa de la falta de defectos en la cadena (*CHAIN DEFECTS*) para dificultar su crecimiento. A medida que la lamela dominante crece, genera una lamela adicional o grupos lamelares en su inmediato alrededor (termino secundario) que se extenderán hacia la lamela original cerca del área de contacto. El origen de esta expansión se atribuye a las repulsiones de corto alcance o a la compresión de porciones de molécula que sobresalen de las superficies plegadas de los cristales. En los primeros estados de crecimiento, los cristales tienen apariencia de un manojo, denominado Hedrita [S] o Axialita [G] y eventualmente, tras un relleno desde su centro desarrollan una apariencia esferulítica tridimensional. Una característica fascinante del crecimiento esferulítico es el desarrollo de la textura esferulítica bandeada (*Banding*), ya reconocida desde los primeros estudios ópticos con muestras de PE [27].

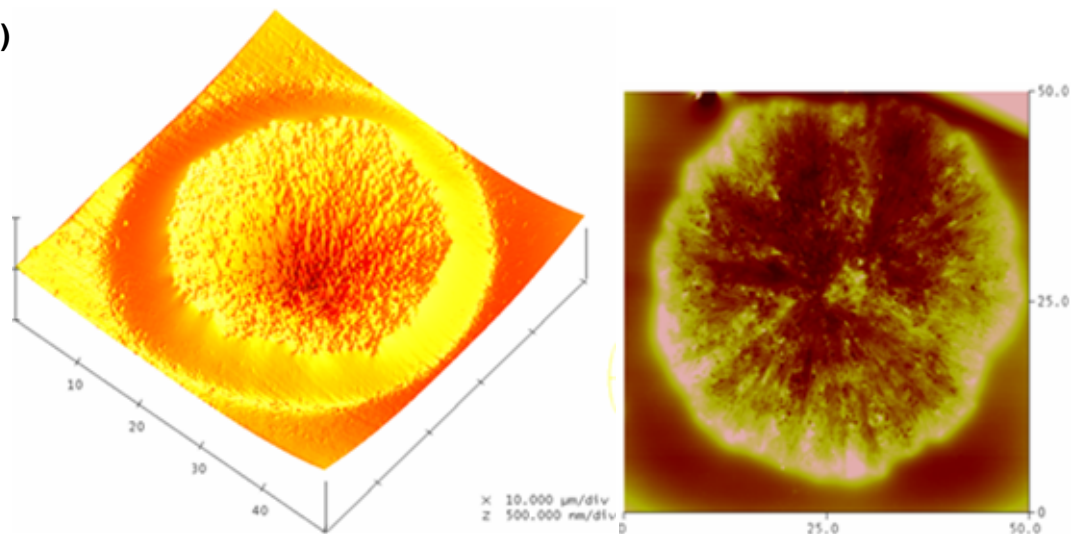


**Figura 4.6.** Primeros estados en el crecimiento esferulítico.

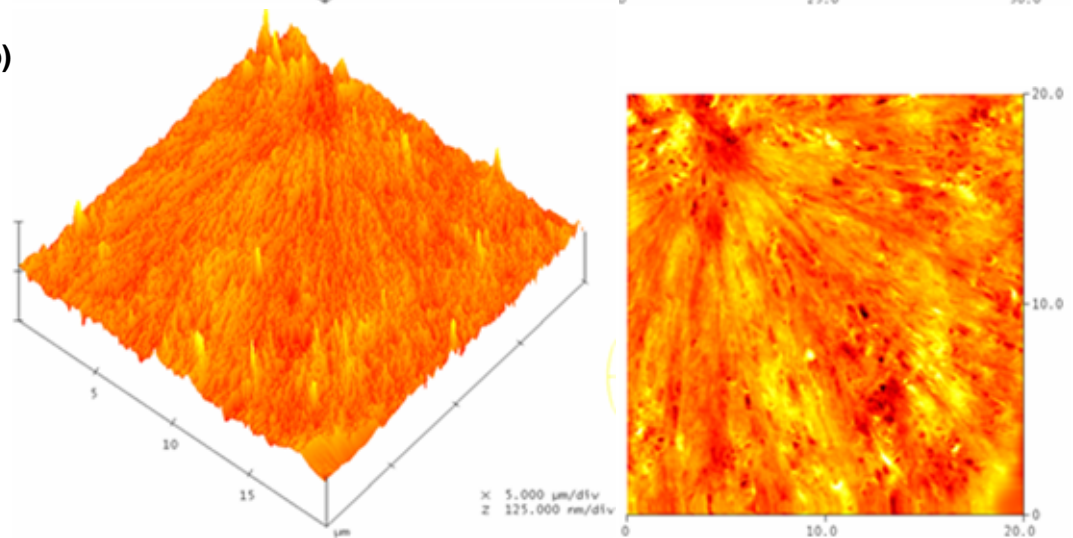


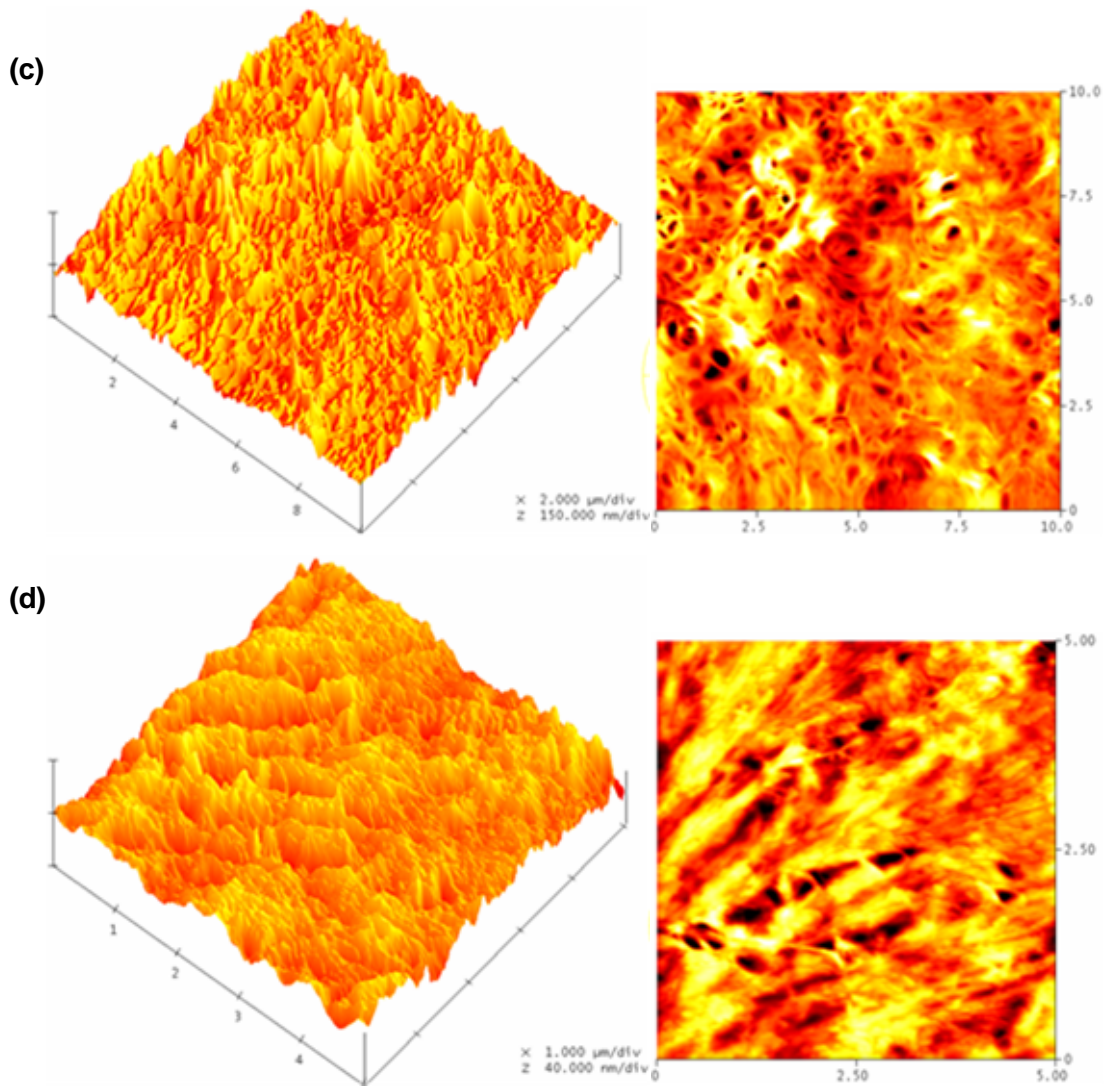
A continuación, se realiza un estudio más exhaustivo de la topografía de la esferulita obtenida utilizando el modo CONTACTO (mayor resolución):

(a)



(b)





**Figura 4.7.** Imagen en MODO CONTACTO de una esferulita de biopolímero (a) 50 x 50  $\mu\text{m}$ , (b) 20 x 20  $\mu\text{m}$ , (c) 10 x 10  $\mu\text{m}$  y (d) 5 x 5  $\mu\text{m}$ .

**En la imagen de 4.7 (b) se observa el crecimiento esferulítico en forma de lamelas extendidas:**

- Se forman cristales alargados en cintas retorcidas que radian desde el centro de nucleación de

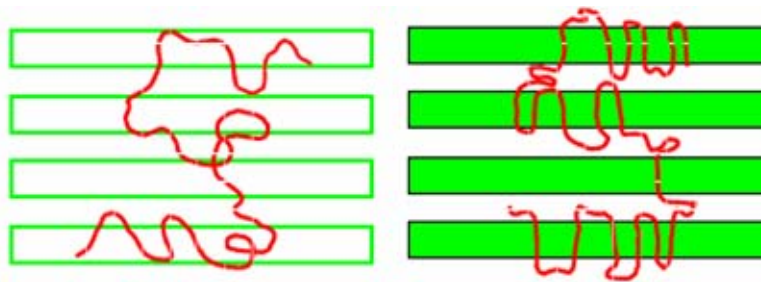
la esferulita. Estas cintas se aproximan a monocristales ( $\begin{matrix} (110) & & (1\bar{1}0) \\ | & & | \\ (100) & & (010) \\ | & & | \\ (\bar{1}\bar{1}0) & & (1\bar{1}0) \end{matrix}$ ) en sus estructuras cristalográficas generales, pero tal y como se observa en las imágenes 4.8 (c) y (d) están



significativamente orientadas al azar. Los contornos de las lamelas algunas veces siguen direcciones cristalográficas de bajos índices.

**En la cristalización desde el fundido hay conformación mono cadena.**

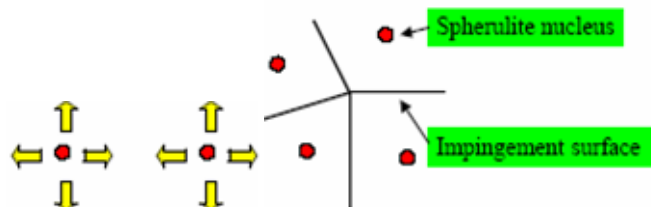
Las limitaciones difusionales en el fundido enredado retardan la difusión del centro de la masa tras el enfriamiento. Sin embargo, la incorporación del segmento en las cintas lamelares es más fácil.



**Figura 4.8.** Imagen de cintas lamelares. Conformación en cadena.

**Si la cristalización se para debido a un enfriamiento rápido antes de que se complete el crecimiento de la esferulita (tal y como hemos mencionado anteriormente), la morfología del *bulk* consiste en esferulitas cristalina embebidas en una matriz amorfa.**

El crecimiento esferulítico normal es beneficioso para el *bulk* hasta que ocurre la coalescencia (*impingement*) con otra esferulita.



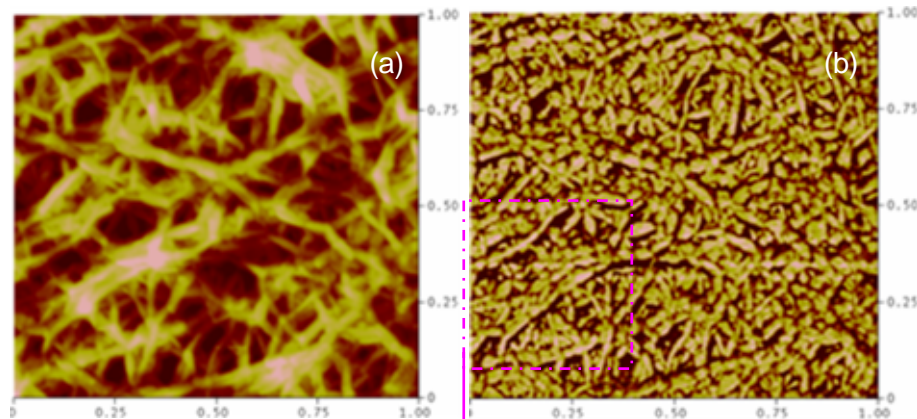
**Figura 4.9.** Nucleación de esferulitas y superficie de coalescencia





### 4.1.3. Cristalización del polipropileno

Tras el seguimiento dinámico de la cristalización de un biopolímero realizamos el estudio de un polímero común, un film de PP. Así podemos ver otro tipo de estructura cristalina. A continuación, en las imágenes de AFM se puede observar el PP semicristalino antes y después de la cristalización tras fusión y enfriamiento al aire.

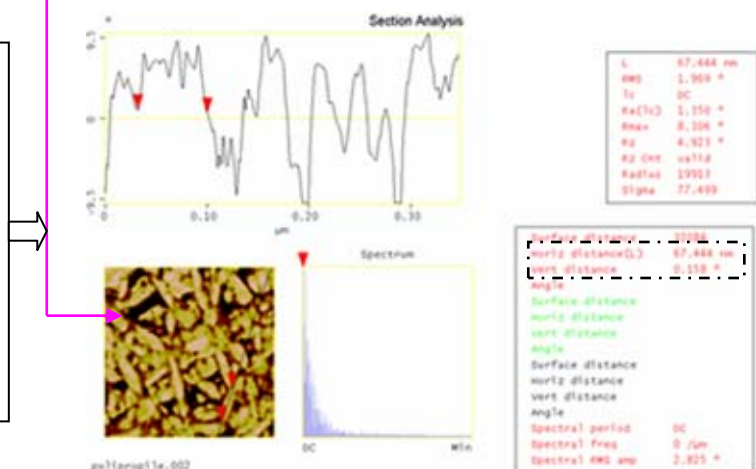


**Figura 4.10** Imagen de altura (a) y fase (b) de un film comercial de PP.

La zona clara corresponde a las regiones cristalinas y la oscura a las fibrillas.

**Figura 4.11.** Sección de la figura de fase.

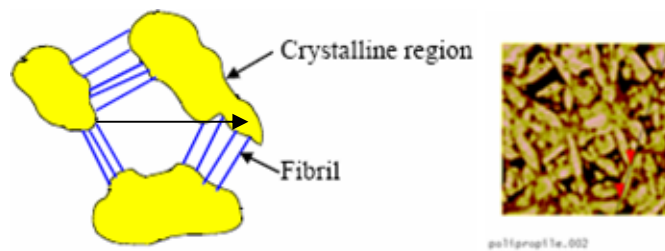
Se pueden calcular las dimensiones exactas de la zona cristalina (Ej.  $\frac{\text{distancia}}{\text{horizontal}}$  67,4nm).



**A partir de las imágenes de fase se observan que tras la cristalización desde el fundido se forman cadenas entrelazadas (“tie chain”):**

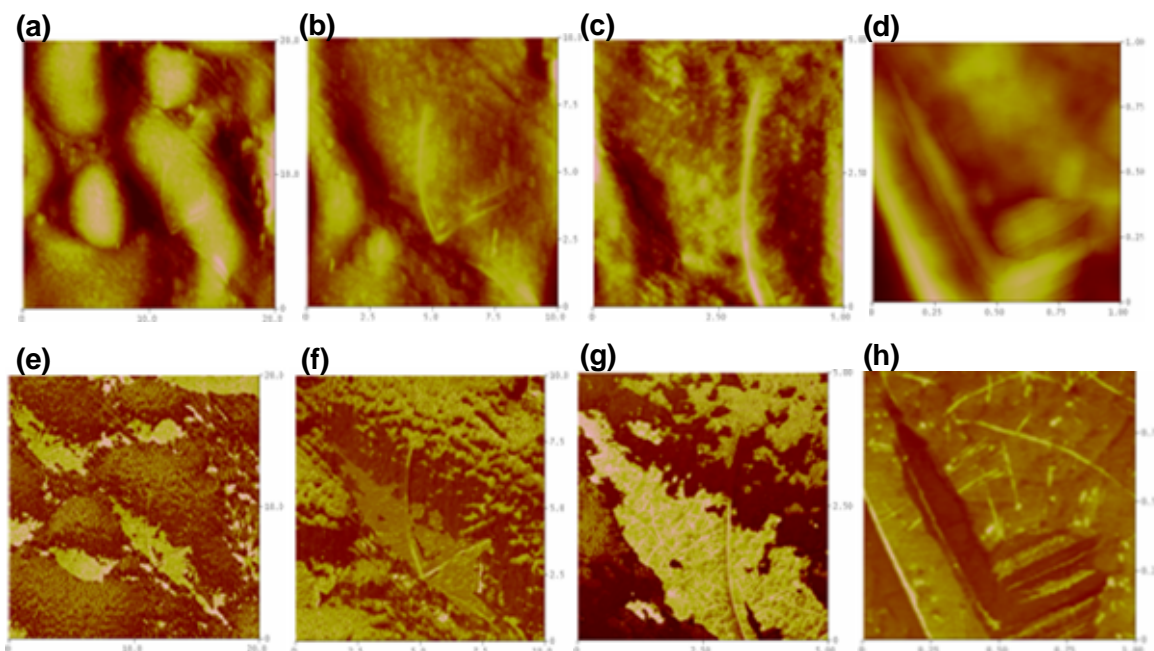
- Para grandes velocidades de nucleación, baja difusión en el fundido y gran peso molecular, una mono cadena puede incorporarse en 2 amplios dominios cristalinos.
- A medida que la cristalización sucede, la cadena puede llegar a estirarse “tie chain” y actuar como una plantilla para la condensación de otras moléculas fundidas, así se forman fibrillas (*fibrils*) macroscópicas.





**Figura 4.12.** Imagen de cadenas entrelazadas tras cristalización tras fundido

Tras caracterizar el film de PP inicial, éste se funde ( $T > 135^{\circ}\text{C}$ ) y se enfría al aire (*quenching* lento) obteniéndose las siguientes imágenes:



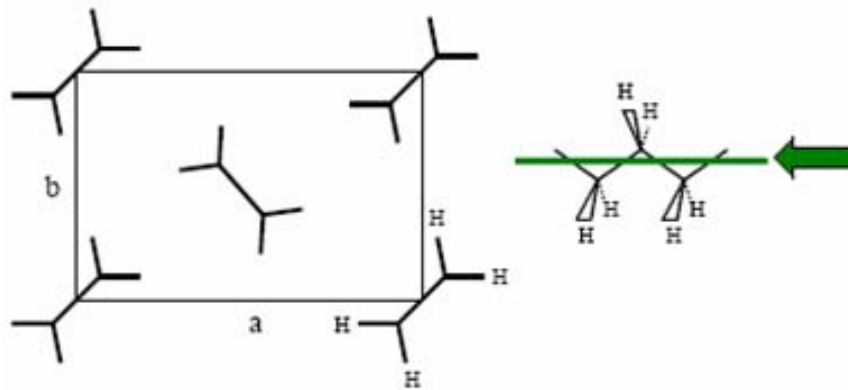
**Figura 4.13.** Imagen de PP tras fusión y enfriamiento al aire, en altura (a)  $20 \times 20\mu\text{m}$ , (b)  $10 \times 10\mu\text{m}$ , (c)  $5 \times 5\mu\text{m}$ , (d)  $1 \times 1\mu\text{m}$  y de fase (e)  $20 \times 20\mu\text{m}$ , (f)  $10 \times 10\mu\text{m}$ , (g)  $5 \times 5\mu\text{m}$  y (h)  $1 \times 1\mu\text{m}$ .

En la figura 4.11 observábamos largas cadenas entrelazadas que la imagen de fase revelaba como *tie chains*, tras la fusión y posterior cristalización, se observan zonas cristalinas más grandes que se podrían atribuir a cristales lamelares. En las imágenes de fase (4.13 (g- h)) también se pueden observar estructuras en formas de cadena dentro de los cristales lamelares.



#### 4.1.4. Caracterización topográfica de monocristales de polietileno

A partir de monocristales de polietileno (PE) es posible estudiar características generales tales como la dependencia de las propiedades mecánicas con la temperatura o la naturaleza de su rotura por compresión, fenómenos todavía no entendidos en profundidad. También se puede estudiar el efecto de la aplicación de carga sobre la estructura y las propiedades mecánicas.

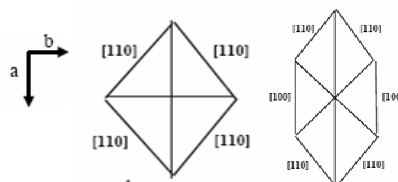


**Figura 4.14.** Visión desde arriba, mirando a través del eje de una celdilla de PE.

El polietileno tiene dos cadenas por celda unidad. La celda unidad ortorrómbica tiene un alto empaquetamiento (el 73% del espacio está ocupado). Los monocristales se pueden obtener a partir del enfriamiento de una disolución diluida (0,1%) por encima de la temperatura de fusión. A menudo se forman pirámides huecas que colapsan en *platelets* en forma de diamantes cuando el solvente es eliminado (figura 4.15).



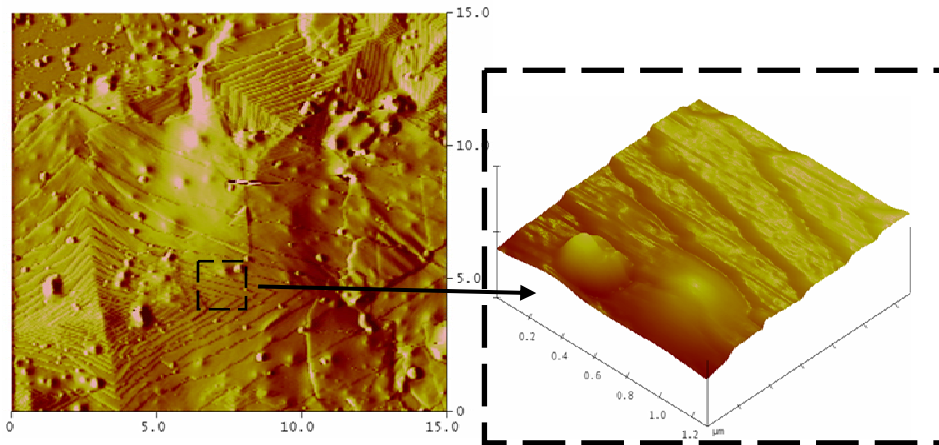
**Figura 4.15.** Monocristal de PE en forma de pirámide hueca



**Figura 4.16.** Sectorización de un monocristal de Polietileno

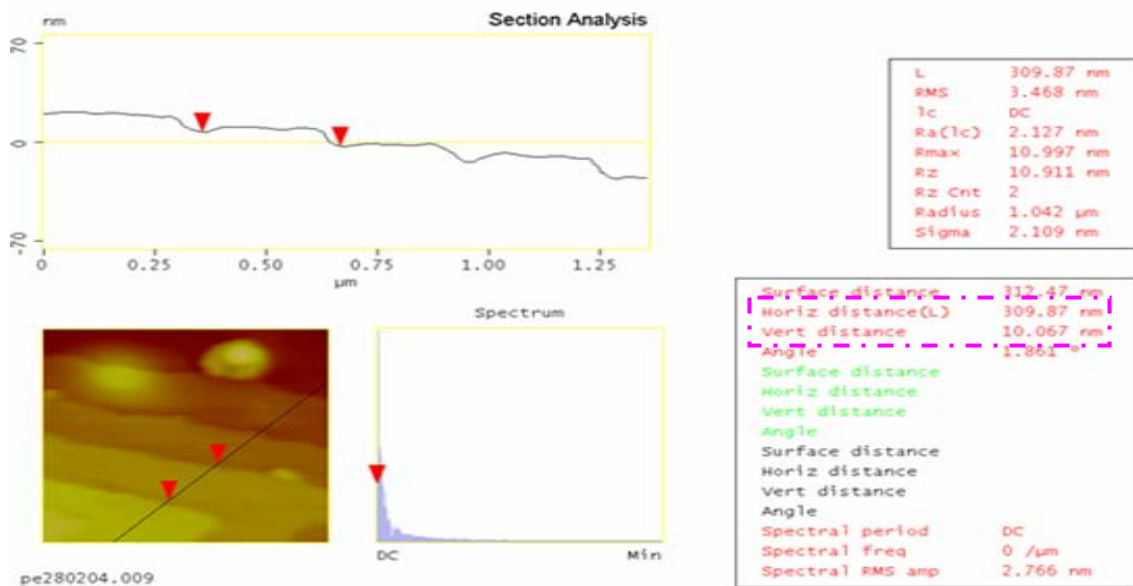


A continuación, se muestran imágenes de AFM realizadas sobre monocristales de PE:



**Figura 4.17** (a) Imagen de 15 x 15 μm<sup>2</sup> de varios monocristales de PE y (b) 1,25 x 1,25 μm<sup>2</sup>.

Dichas pirámides se observan perfectamente en las imágenes de AFM, estas se pueden aproximar a una pirámide hueca por la forma de las pirámides observada en la figura. Al realizar un zoom es posible observar en detalle la forma de los escalones. Si simultáneamente analizamos una sección tenemos la siguiente figura:



**Figura 4.18.** Análisis de la sección sobre distintos monocristales de polietileno.

A partir de la sección se observa la altura de los monocristales (~ 10 nm, *vert distance*, correspondiente a los enlaces -H-C-H-) y como los planos cristalográficos crecen unos sobre otros a partir de una distancia horizontal de 300 nm (distancia de las terrazas, *horiz. distance*).



## 4.2. ANÁLISIS TOPOGRÁFICO DE POLÍMEROS MEDIANTE AFM: CASOS PRÁCTICOS

### 4.2.1. Poliéster: Substitución del vidrio por PEN (polietilennaftaleno) en células solares de capas delgadas de Si

Existe un creciente interés en el desarrollo de células solares de capas finas de Si sobre sustratos plásticos flexibles, permiten una reducción de coste en los procesos de producción mediante el uso de sistemas de deposición *roll-to-roll* y la fácil interconexión monolítica de las células para producir un módulo fotovoltaico. Los sustratos de plástico también se usan en células solares orgánicas.

Los mecanismos fotovoltaicos de Si amorfo (a-Si:H) y microcristalinos ( $\mu$ c-Si:H) dependen del campo eléctrico acumulado en el conductor fotovoltaico [27]. En estos dispositivos, la capa activa es intrínseca y el campo eléctrico y los parámetros del mecanismo resultante dependen fuertemente de su espesor. Si este espesor se optimiza para asegurar una buena acumulación eléctrica, la capa no es lo suficientemente densa óptimamente para absorber la luz a longitudes de onda altas. En estas condiciones, los cortocircuitos de corriente dependen fuertemente de las estrategias ópticas para mejorar la absorción de luz de la capa activa.

La estrategia estándar en el confinamiento de luz se realiza usando óxidos conductores transparentes (TCO) con rugosidad controlada en los contactos [28] y el desarrollo de reflectores basados en capas de TCO y metal (Ag o Al). La primera aproximación requiere el uso de capas finas de TCO, las cuales son difíciles de depositar sobre los sustratos plásticos. Una alternativa podría ser la transferencia de rugosidad controlada sobre el sustrato de plástico y un depósito sobre la superficie del sustrato texturado con una disposición /Metal/TCO/n-i-p/TCO. Esta aproximación ya se ha aplicado en sustrato de vidrio [29]. Las técnicas de impresión usadas para transferir las características superficiales sobre la superficie del polímero son el *Hot Embossing* [30] y la *Nanoimprinting Litography (NIL)*. Estas técnicas permiten la reproducción de estructuras superficiales con rangos de tamaño desde milímetros a nanómetros. El estampado de estructuras regulares sobre PMMA [31] es la aplicación más comúnmente usada por estos procesos de impresión después de la fabricación, estas



superficies se pueden usar en diferentes aplicaciones como la fabricación de aparatos fluidos [32] o como materiales soporte en la experimentación biomédica.

**Hot embossing:** Una de las técnicas de desarrollo rápido de prototipos en el campo de los sistemas bio-micro-electro-mecánicos (BioMEMS) es la conocida como ‘*hot embossing*’. Esta técnica permite conseguir plataformas microfluídicas, basadas en termoplásticos y polímeros especialmente diáfanos desde el punto de vista óptico. Esto permite la realización d’estructures micro-nano-fluídicas de aplicación en nanobiociencia.

Aunque la técnica de ‘*hot embossing*’ tiene muchas aplicaciones, el equipo, está diseñado específicamente por su uso en el desarrollo de prototipos de alta calidad. Este equipo asegura el moldeo altamente preciso de cualquier estructura en plástico, especialmente cuando se presentan micro-estructuras con grandes relaciones dimensionales. Además la reconfiguración del equipo es muy fácil y rápida. La capacidad en cuanto a presiones de trabajo del equipo solicitado permite la utilización de materiales en un rango de durezas amplio.

**NIL:** La técnica de litografía ‘*nanoimprint*’ es un nuevo método para la reproducción de motivos en la escala manométrica sobre substratos sólidos, con motivos que tengan dimensiones superiores a 10 nanómetros (dimensión mínima).

Estas dimensiones son necesarias para conseguir los objetivos de fabricación de nano-sistemas que se desarrollan y que implican manipular moléculas, como ADN, con dimensiones típicas en diámetro de 2 nanómetros y longitudes de algunos centenares.

La versión de laboratorio del equipo, destaca por la flexibilidad en la manipulación de las funciones de control (presión, temperatura,...) y por el amplio rango de temperaturas de trabajo. El parámetro temperatura es importante si se quiere tener la posibilidad de utilizar una amplia gama de resinas fotoresistivas.

Las estrategias para el confinamiento de luz en células solares de capas finas de Si tienen un rol crucial en el funcionamiento de los dispositivos. En este ejemplo, se estudia el posible uso como reflectores de recubrimientos de Ag sobre polímeros estampados para ser usados en células solares n-p. Se transfieren al polímero diferentes rugosidades (en escalas de nm hasta  $\mu\text{m}$ ) mediante embutido en caliente (*hot embossing*).



Se realiza un análisis morfológico y óptico de los másters, los polímeros estampados y los reflectores y se observa una evidencia positiva de transferencia superficial sobre el polímero y la viabilidad de unas aplicaciones futuras en células solares.

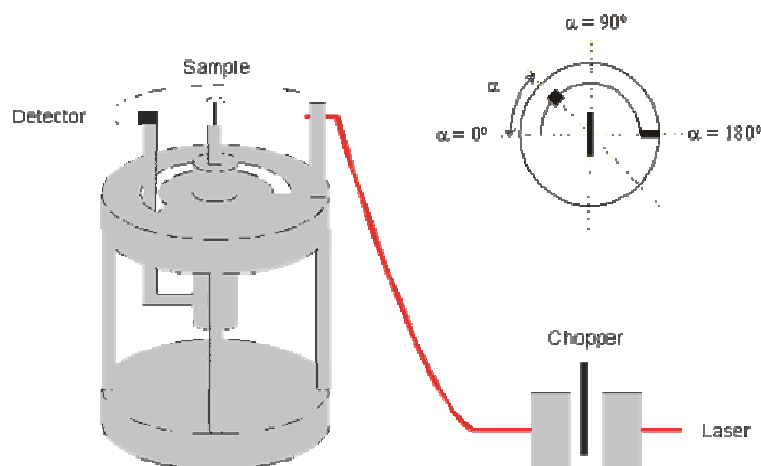
En el presente trabajo se presenta un estudio preliminar para analizar la viabilidad de los substratos poliméricos sobre los cuales se transfiere una textura al azar mediante procesos *Hot embossing*. Se usa PEN; como máster se usan materiales con una cierta rugosidad para reproducir su superficie sobre el polímero texturado. El análisis óptico se lleva a cabo mediante una colocación experimental determinada que permite medidas de la función de distribución angular (ADF) de la luz dispersada por una superficie rugosa. Este sistema se usa como test de comportamiento óptico de las estructuras de los reflectores sobre polímero.

### **Experimental**

La impresión del PEN se realizó usando un *Hot Embossing Jenoptik Hex 01 (JENOPTIK MIKROTECHNIK GMBH, ALEMANIA)*. En este sistema, un máster, la superficie del cual será transferida, se coloca sobre PEN. A continuación, el conjunto es calentado por encima de la temperatura de transición (se calienta hasta 130°C), esto causa que el PEN se ablande, permitiendo al polímero adoptar la superficie del máster cuando se aplica una fuerza sobre el sistema Polímero-máster durante un tiempo (ejemplo,  $F=400\text{N}$  y  $t=600\text{ seg}$ ). Finalmente, se enfría el polímero por debajo de la  $T_g$  y se retira cuidadosamente el máster. Se observa la transferencia sobre la superficie del polímero siendo, por lo tanto, el negativo de la textura del máster. Los principales parámetros para controlar el proceso de estampado son la fuerza aplicada, el tiempo de aplicación de esta fuerza y la  $T(^{\circ}\text{C})$  a la cual se calienta el proceso. Los másters utilizados para el Hot embossing son generalmente vidrios esmerilados, los cuales se suelen tratar con HF para producir la apariencia escarchada. También se han usado vidrios comerciales ASAHI-U TCO (ASAHI CLASS Co, JAPÓN). Ambos másters exhiben unas estructuras al azar en la superficie con unos valores de rugosidad del orden de  $\mu\text{m}$  en el caso del vidrio esmerilado y del orden de decenas de nm para los ASAHI-U. Finalmente, la estructura del reflector se obtenía evaporando una fina capa de Ag (185 nm) sobre la superficie del substrato polimérico texturado. La evaporación de la Ag se obtenía mediante un sistema Edwards E306A a temperatura ambiente.



El análisis morfológico del máster, del polímero impreso y del reflector se realiza mediante AFM. El análisis óptico mediante un sistema que permitía medir el ADF de la luz dispersada por una superficie rugosa. En la figura se muestra un esquema de la configuración utilizada para medir la ADF.



**Figura 4.19.** Esquema del sistema óptico usado para medir la función de distribución angular (ADF) de la luz dispersada por una superficie rugosa. También se incluye la referencia usada para medir los ángulos.

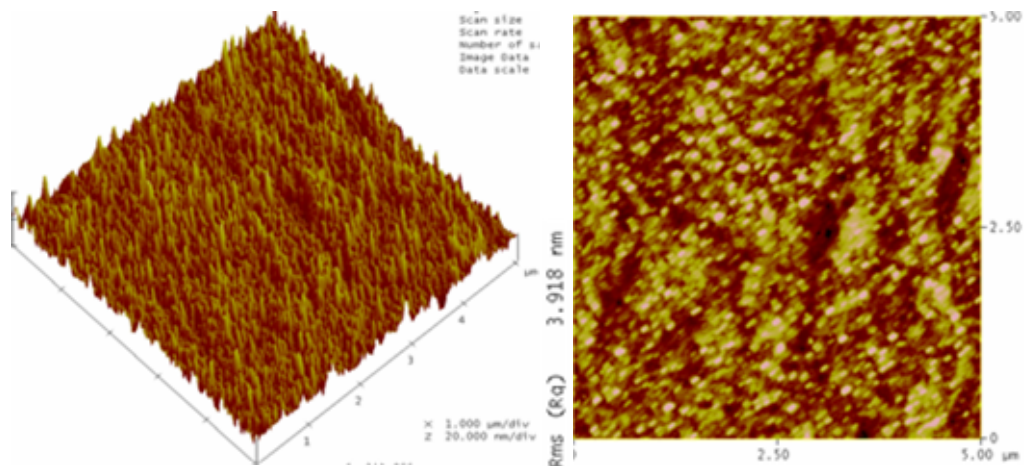
Como fuente de luz se usaba un diodo láser rojo ( $\lambda=633\text{nm}$ ), el cual era guiado hacia el sistema mediante una fibra óptica. De esta manera la luz del láser chocaba y se dividía en dos haces para corregir una posible variación en la intensidad de la luz. En el sistema, la fuente de luz se fija. Por tanto, la muestra puede rotar alrededor de su propio eje para variar el ángulo incidente y el detector rota alrededor de la muestra a una distancia conocida. En la figura 1 se muestra la referencia usada para medir los ángulos. El movimiento se controla con un motor de paso conocido ( $0,9^\circ$ ). La luz se detecta con detectores de Si ( $\text{area}=16\text{mm}^2$ ) y las dos señales (muestra y referencia) se miden mediante dos amplificadores (*stardford research systems*, SR850 DSP). Para las estructuras al azar analizadas, se supone una simetría esférica alrededor del eje determinada por el haz incidente. Esta simetría permite analizar toda la luz dispersada medida solamente en un círculo alrededor de la muestra y, por lo tanto, para calcular los parámetros de reflexión y transmisión.





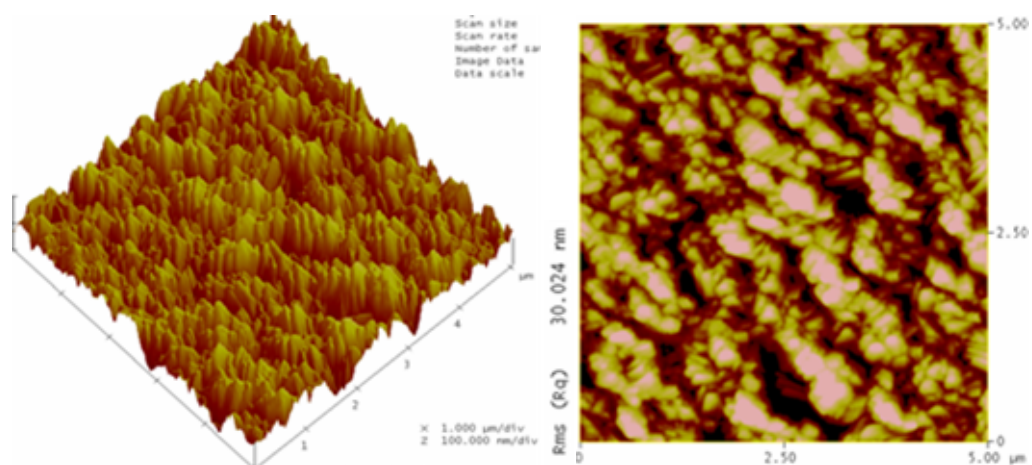
En este estudio se pretende demostrar el posible futuro uso de los polímeros texturados como estructuras reflectoras en la base de las células solares, tras estampar el polímero se evaporaba sobre él una película fina de Ag. Para caracterizar los másters y reflectores óptimamente, se mide la dispersión de la luz transmitida y reflejada, estudiándose la función de distribución angular. Los parámetros de transmisión (reflexión),  $H_t$  ( $H_R$ ) se definen como la relación entre la dispersión de luz transmitida (reflejada) y la luz total transmitida (reflejada).

A continuación, se muestran las imágenes de AFM para el PEN antes y después de la texturación con el máster ASAHI-U y tras un recubrimiento con Ag, TCO y Si, respectivamente. La imagen de la izquierda muestra una imagen topográfica de un área determinada en 3D y la imagen de la derecha muestra la misma área pero en 2D. Entre ambas imágenes se muestra el valor de rugosidad media cuadrática o rms expresado en nm.

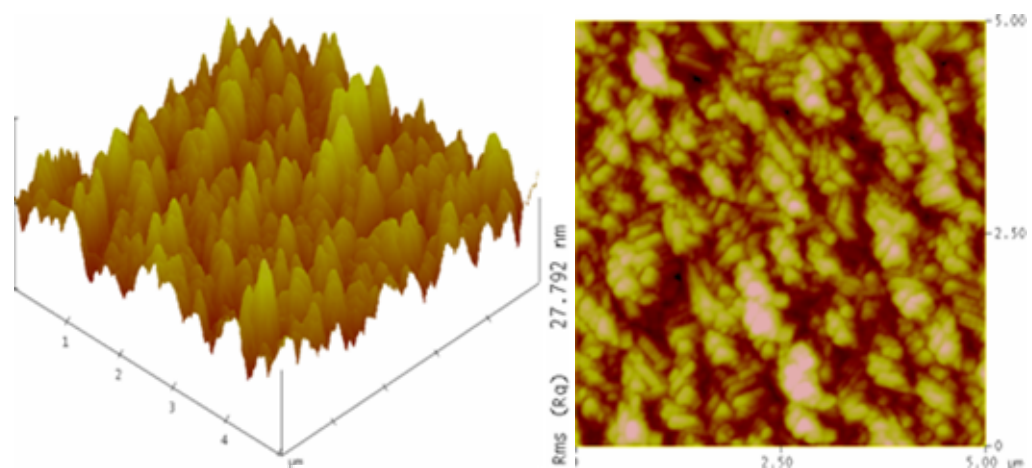


**Figura 4.20 (a)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  del PEN.

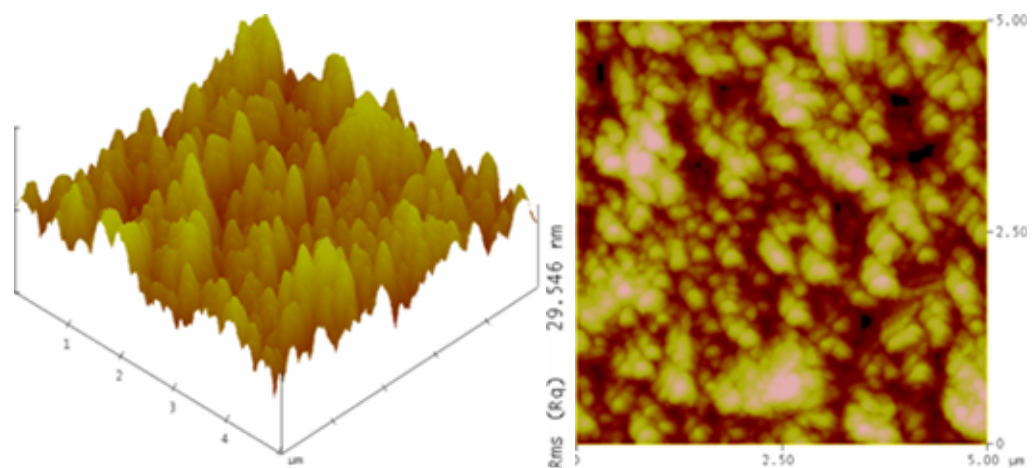




**Figura 4.20 (b)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  del PEN texturado con el master ASAHI-U.

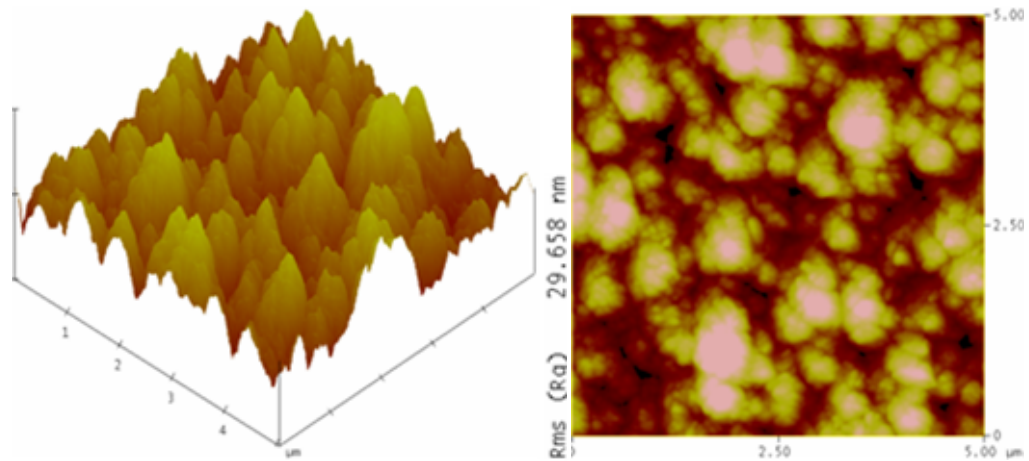


**Figura 4.20 (c)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  de Ag sobre PEN texturado.

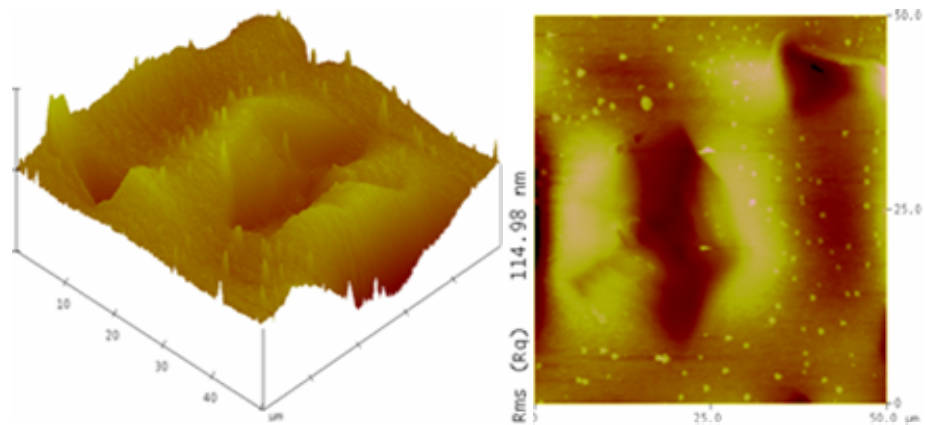


**Figura 4.20 (d)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  de TCO sobre plata sobre PEN texturado.





**Figura 4.20 (e)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  de Si sobre TCO sobre Ag sobre PEN texturado.

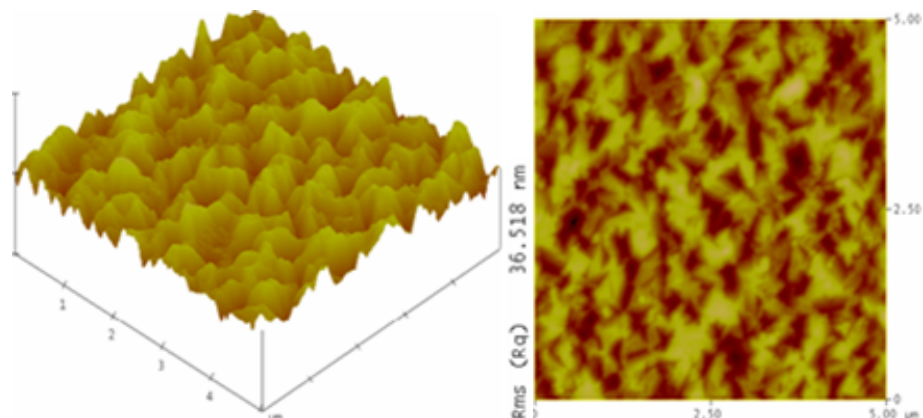


**Figura 4.20 (f)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  del PEN texturado con vidrio esmerilado.

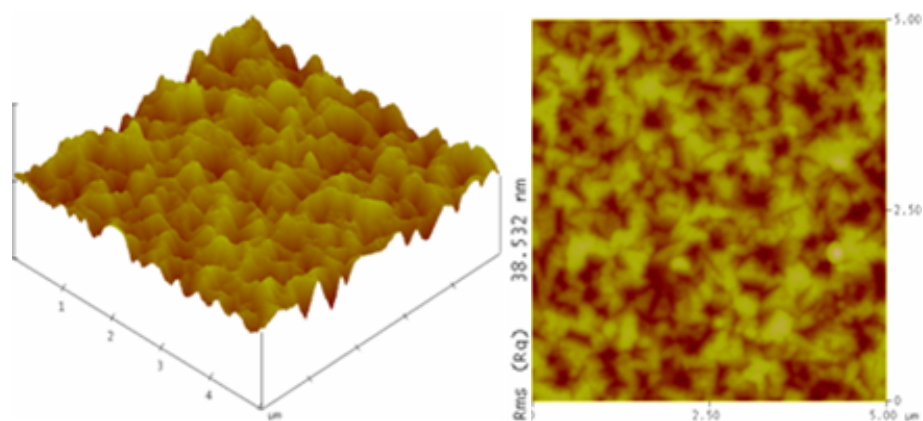
En primer lugar, tras la texturación varía la superficie del polímero, pasamos de 3,9 nm a aproximadamente 30 nm, observando las imágenes de AFM se ve claramente como ha habido transferencia de la superficie del máster sobre el polímero, obteniéndose un polímero texturado. Tras los distintos recubrimientos obtenemos distintas muestras donde se observa una superficie muy parecida en todas ellas sin evolucionar prácticamente su rugosidad final. Por último, hemos de comentar que la variación del máster (pasamos de máster ASAHI-U (figura 4.20 (a)) en el primer caso a vidrio esmerilado (figura 4.20 (f)) en el segundo caso) influye fuertemente en la obtención del polímero texturado.



Por último, se observará como varía la textura de otro polímero texturado con vidrio esmerilado, el PMMA (polimetilmetaacrilato) antes y después del recubrimiento con Ag.



**Figura 4.21 (a)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  de PMMA texturado



**Figura 4.21 (b)** Imagen de 5  $\mu\text{m}$  x 5  $\mu\text{m}$  de Ag sobre PMMA texturado.

Se obtiene una superficie parecida a la del PEN. Si no se obtienen diferencias significativas entre la rugosidad del máster y la del polímero tras el estampado se concluye que la transferencia ha sido satisfactoria.

El PEN y el PMMA tienen una Tg ligeramente diferente ( $Tg_{\text{PMMA}} \sim 105^\circ\text{C}$  y  $Tg_{\text{PEN}} \sim 123^\circ\text{C}$ ), esto lo tendremos que tener muy en cuenta en el momento de texturar el polímero. Los resultados muestran que es posible texturar diferentes polímeros satisfactoriamente.



#### 4.2.2. Modificación superficial del PP mediante bombardeo de gases

Las operaciones por plasma a presión atmosférica (AP) tienen un amplio uso comercial como herramienta de pre-tratamiento superficial de polímeros [33]. La activación de la superficie polimérica mejora la fuerza de enlace adhesiva o activa la superficie para futuros nuevos enlaces. El plasma AP es una interesante alternativa a otros métodos de pre-tratamiento (por ejemplo, plasma a baja presión o tratamiento químico) a causa de su capacidad para el proceso en línea, su relativo bajo coste, y sus bajos requerimientos, tanto a nivel personal como atmosférico. Se opera con varios tipos de plasma AP existiendo un régimen termodinámico de no-equilibrio. Las descargas corona y las descargas con barrera dieléctrica son sistemas típicos de plasma AP. Un tipo especial de plasma AP es aquél en el que los constituyentes del plasma se expulsan a través de un orificio de una boquilla. En nuestro estudio se observará la modificación que sufre la superficie polimérica del PP después del bombardeo con Ar, O<sub>2</sub> y Ar/O<sub>2</sub>.

Existen trabajos que reportan el pre-tratamiento de materiales por descargas de gases mediante plasma a presión atmosférica [34–35] o sobre el pre-tratamiento de PP mediante un sistema de plasma similar [36].

#### Experimental

Se utiliza PP ya que posibilita un substrato liso (característica necesaria para el posterior bombardeo con gases) y barato.

En la figura 4.22 se observa el sistema de plasma tipo Plasmatrete GmbH (Steinhagen, Germany) con 7 boquillas montadas en paralelo y recubiertas 36mm. El plasma se genera dentro de cada boquilla mediante una descarga en no-equilibrio obtenida a partir de una excitación a una frecuencia del orden de kHz y se expulsa a través de un orificio circular sobre la superficie del substrato [37].



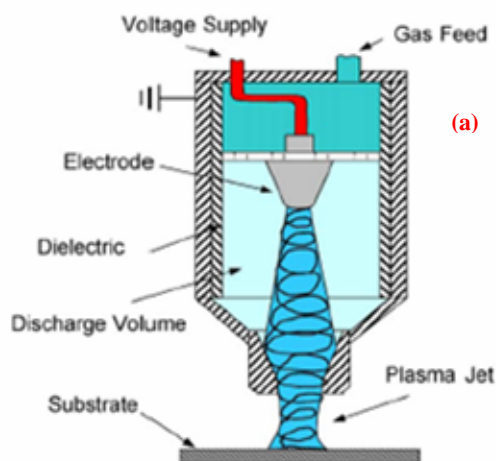
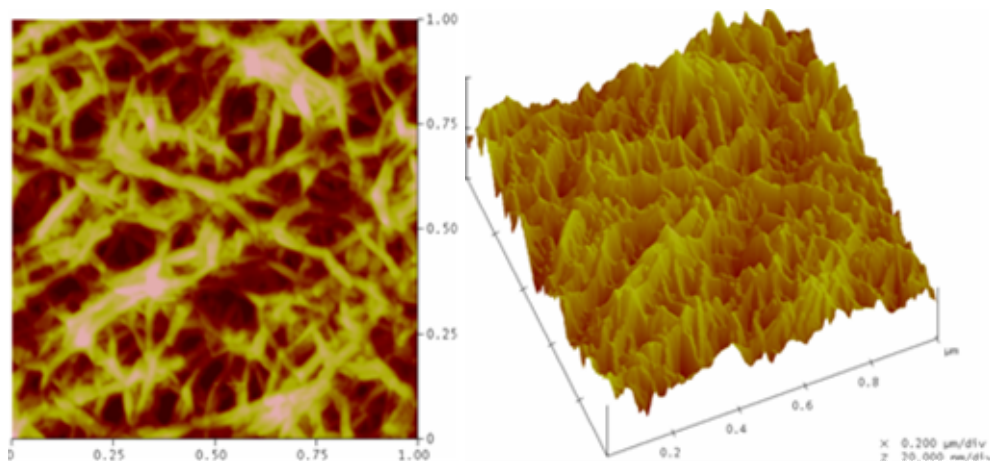


Table 1  
Parameters used for the AP plasma treatment

	HD-PE	PP	PVDF	PET	PA6
Intermediate voltage (V)	480	480	480	480	480
Gas flow (Nl/min)	117	117	117	117	117
Distance (mm)	3	10	10	3	5
Substrate velocity (m/min)	50	100	100	100	50
Number of treatments	1	1	10	1	1

**Figura 4.22.** Esquema de la boquilla del plasma (a). El diámetro del orificio de salida es de 4mm. El diámetro de la cámara de descarga es aproximadamente de 20mm con una longitud aproximada de 100mm. Las boquillas están agarradas a una posición fija mientras que los substratos se mueven a través del reactor del plasma. También se pueden observar algunas condiciones típicas para distintos polímeros (b).

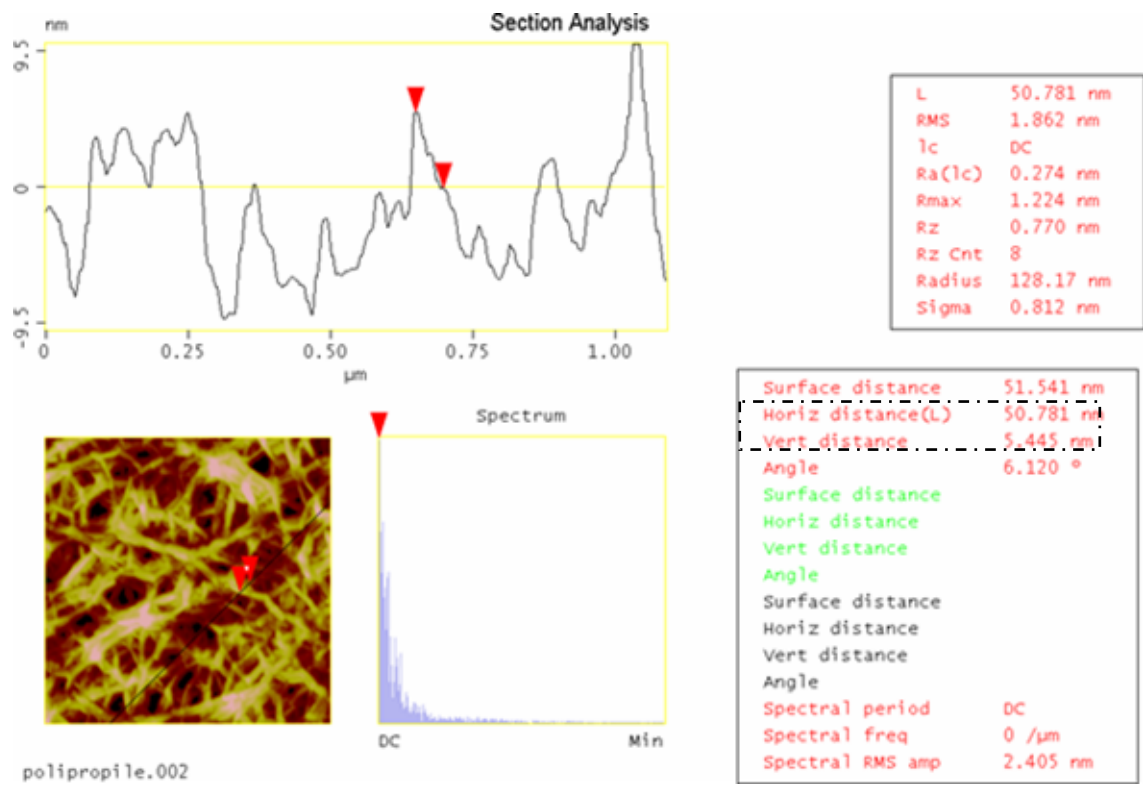
A continuación, se muestran las imágenes del PP antes y después del bombardeo de gases sobre su superficie.



**Figura 4.23.** Imagen de 1 μm x 1 μm de un film de PP (a) 2D y (b) 3D.

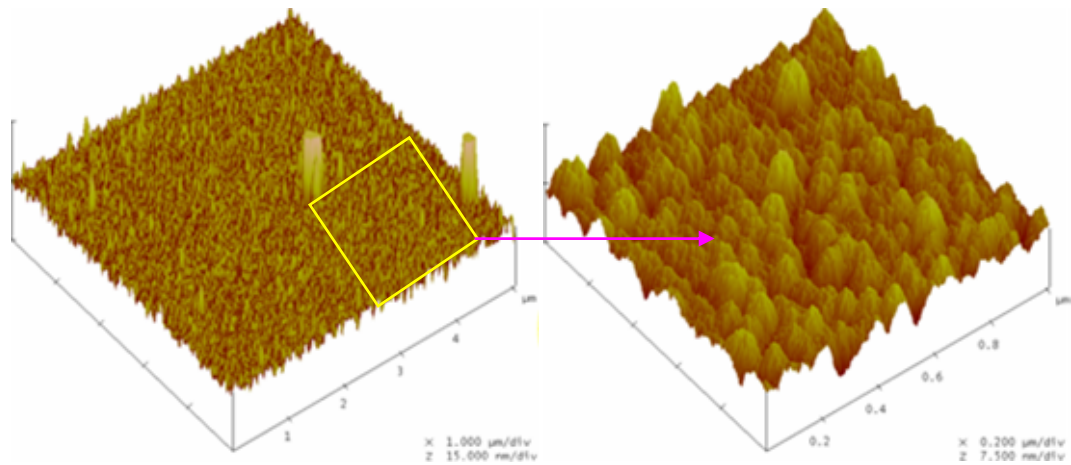
La superficie del film de PP aparece con ciertas ordenaciones en forma de estructura fibrilar. A continuación, se realiza una sección de la imagen 4.23:





**Figura 4.24** Sección de las figuras 4.23 (a) y (b).

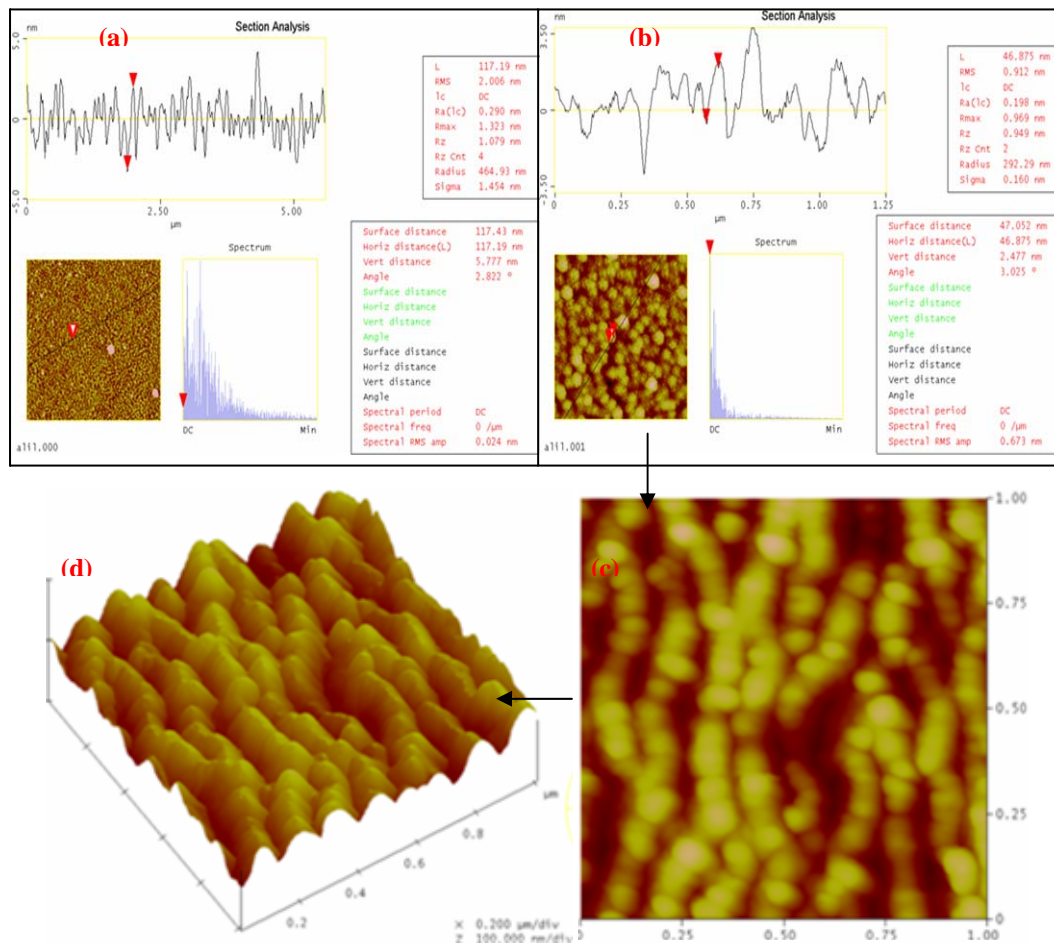
A continuación, se bombardea el film de PP con un gas 2 (Ar, O<sub>2</sub> o mezcla de ambos):



**Figura 4.25** Film de PP bombardeado por plasma con gas 1 (Ar, O<sub>2</sub> o mezcla de ambos) (a) 5 μm \* 5 μm y (b) zoom de 1 μm x 1 μm.

A continuación, realizamos una sección de ambas muestras:





**Figura 4.26** Sección del film de PP bombardeado por plasma con gas X (Ar, O<sub>2</sub> o mezcla de ambos) (a) 5µm \*5µm y (b) zoom de 1µm x 1µm y ampliación de la imagen topográfica de la sección (c) 2D y (d) 3D.

Tras el tratamiento se observa claramente como la superficie ha quedado modificada, observándose una serie de picos y valles producto del bombardeo de la superficie con gases. La superficie queda en forma de clústers, queda activada, aumentando considerablemente la energía superficial (también se podrían realizar estudios de adhesión, observándose una variación en la fuerza de adhesión). Una vez la superficie queda activada se puede realizar un tratamiento con un monómero acrílico, con lo que se funcionalizaría la superficie de PP buscando una aplicación como biopolímero. Esto, por tanto, nos abre un amplio abanico de posibilidades ya que se podría hacer un seguimiento de la superficie en función del monómero aplicado.



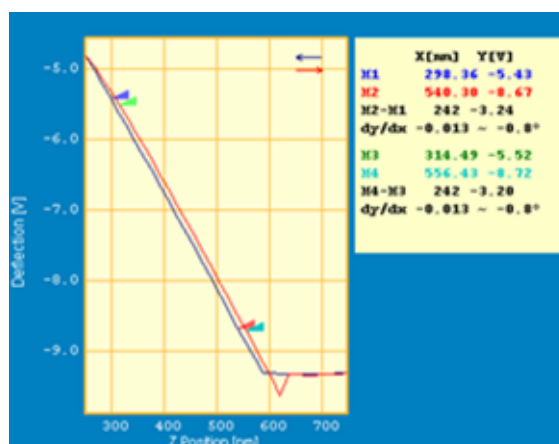


### 4.3. ESTUDIOS DE LA FUERZA DE ADHESIÓN CON LA TEMPERATURA

#### 4.3.1. Análisis de la fuerza de adhesión Si-PEN (PolietilenNaftaleno) a nivel nanométrico.

En estos experimentos se ha eliminado la humedad relativa, ya que recientes estudios muestran un papel dominante de la humedad en la adhesión entre punta y superficie [37]. La presencia de agua crea un menisco entre la punta y la superficie, generando un incremento de la fuerza necesaria para separar ambas superficies. Este supuesto está basado en las investigaciones de Mate et al. [38] sobre una película líquida de perfluoropoliéter sobre silicio. Se obtiene la fuerza del menisco en función de la profundidad de la película de líquido con el modo contacto de AFM. Además, la humedad puede ser absorbida y actuar como plastificante, ablandando la superficie del material [39]. Esto podría llevar a una mayor deformación y mayor área de contacto efectiva, lo cual supondría un aumento de la fuerza de adhesión.

El experimento de espectroscopia de fuerzas comienza con el cálculo de la sensibilidad de la punta detallado en el capítulo del método experimental. Para ello, se han realizado 50 curvas de fuerza sobre mica en diferentes sitios, obteniéndose la siguiente curva promedio:



**Figura 4.27.** Curva de fuerza promedio de una punta de silicio sobre mica.



La pendiente de la recta es la sensibilidad, cuyo valor es de 0,013 N/nm y ésta es la relación entre la variación de la deflexión vertical del cantilever de la punta empleada en el experimento y la variación de la posición del láser en el fotodetector.

Una vez calibrado el *cantilever*, se puede pasar a realizar diversas medidas para la obtención de la curva fuerza-penetración y de la cual se obtiene la fuerza de adhesión. En primer lugar, se calcula la fuerza ejercida con el cálculo de la deflexión del *cantilever* mediante la ecuación 3.3 y aplicando la ley de Hooke (ecuación 3.2) se llega al valor de la fuerza ejercida. En esta ecuación es necesario conocer la constante vertical de la punta utilizada, que viene dada por el fabricante: su valor es de 1,3 N/m. En segundo lugar, se calcula la penetración con la relación de distancias dada por la ecuación 3.5 y finalmente, con estos cálculos se dispone de las dos variables para representar gráficamente la curva fuerza-penetración.

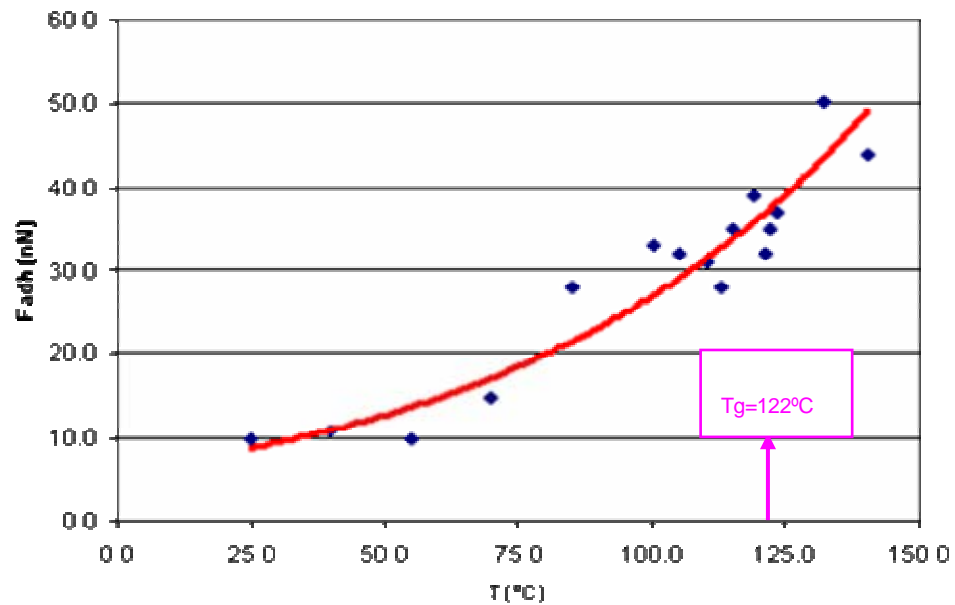
Estos pasos se han realizado para las curvas de cada una de las temperaturas estudiadas y para cada una de las cincuenta réplicas realizadas. Así, se han obtenido curvas de fuerza-penetración promedios para cada una de las temperaturas estudiadas y de las cuales, se ha calculado la fuerza de adhesión.

En las medidas de AFM se debe distinguir entre el concepto de adhesión fundamental o termodinámica y la adhesión práctica. La adhesión termodinámica o fundamental se refiere a la fuerza basada en el trabajo termodinámico entre dos superficies ideales, es decir, atómicamente planas. Mientras que la adhesión práctica incorpora otros factores como la velocidad de separación, la energía de disipación viscosa y las propiedades mecánicas de las superficies en contacto.

Los resultados obtenidos permiten apreciar importantes cambios al aumentar la temperatura. La fuerza de adhesión con la temperatura en la muestra de poliéster experimenta un importante aumento, tendencia que se puede aproximar a una exponencial.

En la siguiente gráfica se representa esta variación:





**Figura 4.28.** Variación de la fuerza de adhesión con la temperatura para el PEN.

A partir de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) se puede apreciar un cambio importante del crecimiento de la fuerza de adhesión con la temperatura; pequeños cambios de la temperatura suponen grandes variaciones en la fuerza de adhesión. Esto puede ser debido al aumento de la movilidad de las cadenas del polímero al alcanzar la  $T_g$ , lo que provoca que las cadenas se enganchen más a la punta y lógicamente, la adhesión sea mayor.



#### 4.3.2. Matrices poliméricas: Análisis de la fuerza de adhesión en polímeros ignífugos

- **Etileno-acetato de vinilo (EVA):** Es un copolímero de etileno y vinil acetato, cuyas propiedades varían con el incremento en el contenido en vinil acetato (VA):
  - Aumenta la densidad
  - Disminuye la cristalinidad
  - Disminuye su rigidez, la resistencia a la tracción y la dureza
  - Aumenta su similitud al PVC

Este último aspecto haría factible adaptar la misma tecnología de procesado que se utiliza actualmente con el PVC, polímero hasta ahora escogido para las aplicaciones que requieren un buen comportamiento al fuego. Sin embargo, un contenido excesivamente elevado en VA no aporta las propiedades químicas y mecánicas necesarias para que pueda ser utilizado en la industria del cable eléctrico.

Otras consideraciones que deben tenerse en cuenta al trabajar con esta matriz son:

##### *Reactividad química*

El EVA es fácilmente oxidable, degradable térmica y químicamente, sobretodo con la exposición a la luz solar. Por esta razón, es necesaria la adición de estabilizantes. Igualmente hay que considerar que las propiedades del polímero se mantienen aunque se produzca pérdida de estabilizante, cosa que no sucede en el PVC.

##### *Pérdidas de ácido acético*

A temperaturas superiores a 205°C se producen pérdidas de ácido acético, hecho que se acentúa a medida que aumenta el contenido en VA.

##### *Absorción de humedad*

Otro factor que también hay que tener en cuenta en el proceso de conformación es la humedad que absorbe el EVA, cuyo contenido final puede oscilar entre un 3-8%.

El EVA empleado en este trabajo es el ESCORENE ULTRA UL00728 cuyas propiedades físicas y mecánicas se resumen en la tabla 4.1



**Tabla 4.1.** Propiedades físicas y químicas del ESCORENE ULTRA UL00728.

Propiedades EVA Escorene Ultra UL 00728			
<i>Propiedad física</i>	<b>Tipo de ensayo</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
Contenido VA	ASTM D1238	% peso	27.5
Índice fluidez	Exxon Mobil	g/10 min.	7
Densidad	ASTM D1928/1505	g/cm <sup>3</sup>	0.95
T Vicat	ASTM D 1525	°C	42
<i>Propiedad mecánica</i>			
Tensión a rotura	ASTM D 638	MPa	6
Elongación a rotura	ASTM D 638	%	500
Módulo Young	ASTM D 638	MPa	17
Dureza (Shore A)	ASTM D 2240		78

- **Polietileno (PE):**

El polietileno es un termoplástico fabricado a partir del etileno, elaborado a partir del etano, uno de los componentes del gas natural. Es un material versátil que puede ser transformado de diversas formas y utilizado en múltiples aplicaciones, sólo o en combinación con otros materiales.

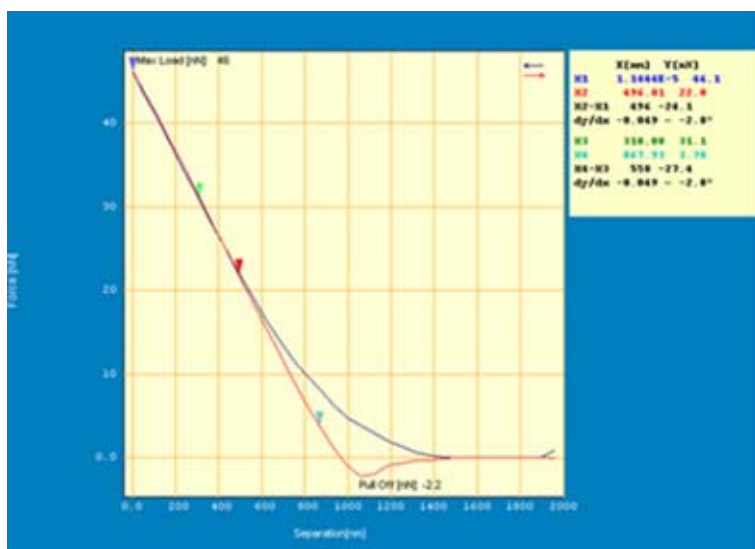
Se utiliza un PE de baja densidad que se mezclará en un porcentaje de 3 a 1 con el EVA descrito en el punto anterior. Las características de este material se describen en la tabla 4.2.



**Tabla 4.2.** Propiedades físicas y químicas del PE Lupolen 3020H.

<b>Propiedades PE Lupolen 3020H</b>			
<i>Propiedad física</i>	<b>Tipo de ensayo</b>	<b>Unidades</b>	<b>Valor</b>
Índice fluidez	ISO 1133	g/10 min.	2
Densidad	ISO 1183	g/cm <sup>3</sup>	0.93
T Vicat	ISO 306	°C	100
<i>Propiedad mecánica</i>			
Tensión a cedencia	ISO 527-1, -2	MPa	13.0
Módulo Young	ISO 527-1, -2	MPa	300
Dureza (Shore A)	ISO 868		51

La utilización de la microscopía de fuerza atómica en este tipo de muestras permite complementar la caracterización realizada con otras técnicas. Entre otros parámetros se realizan medidas de adhesión para evaluar diferencias entre los polímeros virgen y la mezcla utilizada.

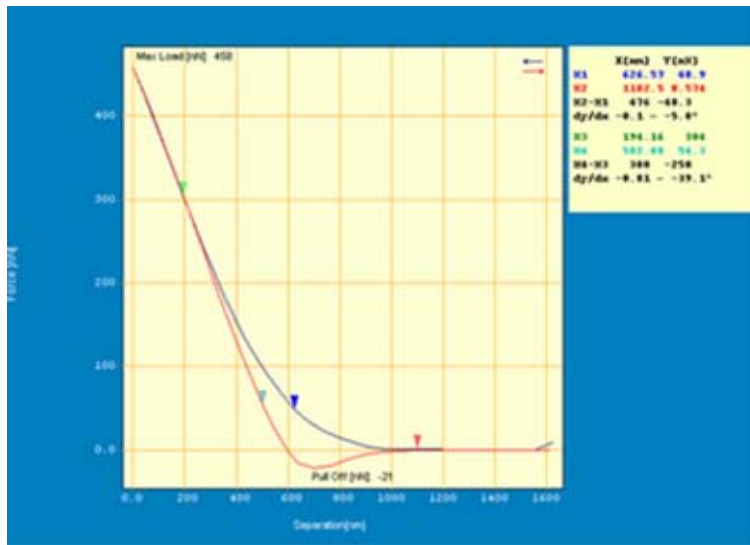


A

FUERZA DE ADHESIÓN: 2,2 nN

**Figura 4.29 (a)** Curvas de Fuerzas de adhesión de EVA.





B

FUERZA DE  
ADHESIÓN: 21 nN

**Figura 4.29 (b)** Curvas de Fuerzas de adhesión de PE-EVA.

A partir de las curvas obtenidas tanto para el EVA como para la mezcla se observa un incremento en la fuerza de adhesión para la mezcla respecto al EVA sin mezclar, por lo tanto, se demostraría cómo, a nivel nanométrico, el PE permite obtener una mayor adhesión superficial que podría facilitar el uso de la mezcla respecto al polímero virgen.

Ambas curvas de fuerza se han obtenido en un Microscopio de Fuerzas Atómicas DIMENSION 3100 Digital Instruments (Santa Barbara, CA) con electrónica Nanoscope IV A. Ambos experimentos se realizaron a temperatura ambiente (no se obtuvo una única curva, si no que se obtuvieron 50, en las figuras 4.29 (a) y (b) se representa la curva media.







## Conclusiones

El AFM alcanza una resolución subnanométrica y además permite hacer una preparación de muestra simple, sin el requerimiento de muestras conductoras.

El AFM es una técnica versátil, así podemos aprovechar los distintos modos de operación (contacto, *tapping*, etc), para extraer valiosa información.

En la campo de los polímeros (muchas veces materiales *blandos*) la imagen de fase proporciona una información extra y detecta variaciones directamente en viscoelasticidad e indirectamente en composición, adhesión y fricción.

A partir del modo de espectroscopia de fuerzas se puede obtener información sobre la adhesión, la dureza y la deformación plástica que experimenta la muestra al estar sometido a una fuerza.

El AFM posibilita trabajar en todo tipo de ambientes: Al aire, en líquidos y diversas atmósferas (inerte, oxidante, reductora, etc).

El AFM posibilita el estudio de la morfología del polímero y complementándolo con un sistema de calentamiento, se pueden realizar estudios dinámicos del desarrollo morfológico en polímeros semicristalinos.

Se sabe que ocurren infinidad de procesos en la superficie polimérica, así hemos podido observar y demostrar a partir de los ejemplos estudiados que:

- El AFM permite investigar los procesos de nucleación cristalina, crecimiento y fusión *in situ*. y con resolución nanométrica (cuantitativa).
- El AFM permite analizar reflectores consistentes en un polímero texturado con un recubrimiento de una película fina metálica que pueden ser morfológicamente viables para ser usados en células solares.
- Se han detectado cambios del valor de la adhesión con la temperatura, obteniendo resultados coherentes con otros estudios afines y se han relacionado los resultados obtenidos con las propiedades plásticas del polímero.
- Se puede realizar un estudio de adhesión en mezclas poliméricas.





## Referencias

### Referencias bibliográficas

- [1] T. J. Mc Master, J. K. Hobbs, P. J. Barham, M. J. Miles, "AFM Study of in situ Real Time Polymer Crystallization and Spherulite Structure", *Probe Microscopy*, 1, 43 (1997).
- [2] A. Paiva, N. Sheller, M. D. Foster, K. R. Shull, *Macromolecules* 33, 1878 (2000).
- [3] K. K. Lam, J. M. Newton, *Powder Technol.* 73, 267 (1992).
- [4] B. P. Frank, G. Belfort, *Langmuir* 17, 1905 (2001).
- [5] Binnig, G.; Quate, C. F. *Atomic Force Microscope*. *Phys. Rev. Lett.* 56, 930-933 (1986).
- [6] Hutter, J. L.; Bechhoefer, J. (1993) *Rev. Sci. Instrum.* 64, 1868.
- [7] Akihiro, T.; Minoru, S.; Kazuhiro, H.; Shigeru, O. *Measurement Sci. Technol.* 7, 179 (1996).
- [8] Sander, J. E.; Chon, J. W. M.; Mulvaney, P. *Rev. Sci. Instrum.* 70, 3967 (1999).
- [9] Cleveland, J. P.; Manne, S.; Bocek, D.; Hansma, P. K. *Rev. Sci. Instrum.* 64, 403 (1993).
- [10] Cappella, B.; Dietler, G. *Surf. Sci. Rep.* 34, 1 (1999).
- [11] G. Luengo, J. Pan, M. Heuberger, J. N. Israelachvili, *Langmuir* 14, 3873 (1998).
- [12] K. K. Lam, J. M. Newton, *Powder Technol.* 73, 267 (1992).
- [13] G. Toikka, G. M. Spinks, H. R. Brown, *Langmuir* 17 6207 (2001).
- [14] *Tissue Engineering*. Bernard O. Poisson y S.N Bastia. Pearson Practice Hall Person Education, Inc. Cap. 15 y 16. Upper Saddle River. NJ (2004).
- [15] DC.Basset *Principles of Polymer Morphology*. In RE Cahn, MW Thompson, Ed. Cambridge Sol. State Chem. Series, vol 0., Cambridge University Press, pp. 1-242 (1981)
- [16] PJ.Phillips *Spherulitic Crystallization in Macromolecules*. In: DTJ Hurle, Editors. *Handbook of Crystal Growth*, Vol.2. Elsevier, 1994, pp. 1168-1214.
- [17] PD. Olmsted, WCK .Poon, TCB. McLeish, NJ. Terrill, AJ. Ryan. *Phys. Rev. Letters*, 81, 373-376 (1998).
- [18] B. Heck, T. Hugel, M. Iijima, G. Strobl. *Polymer*, 41, 8839-8848 (2000).
- [19] JK. Hobbs, TJ. McMaster, MJ. Miles, PJ. Barham. *Polymer*, 39, 2437-2446 (1998).
- [20] R. Pearce, GJ. Vancso. *Macromolecules*, 30, 5843-5848 (1997).
- [21] R. Pearce, GJ. Vancso. *Polymer*, 39, 1237-1242 (1997).
- [22] A. Keller. *J. Polym. Sci.*, 39, 151-173 (1959).



- [23] AS Vaughan, DC. Bassett. Crystallization and Morphology. In: C. Booth, Price C, Editors. Comprehensive polymer Science: poly. properties, vol. 2. Oxford: Pergamon, 417-457 (1989)
- [24] F. Khoury, E. Passaglia, The Morphology of crystalline Synthetic Polymers. In: Hannay NB. Editors. Treatise on solid state chemistry, vol. 3, NY: plenum press, 335-496 (1976).
- [25] AS Vaughan, DC. Bassett. Polymer, 26, 717-725 (1988).
- [26] Leon G.M. Beekmans “ *Morphology Development in Semi-Crystalline Polymers by in situ SFM*”. Tesis Doctoral (2002).
- [27] M. Izu, T. Ellison, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 78 613 (2003).
- [28] J. Meier, J. Spitznagel, S. Fay, C. Bucher, U. Graf, U. Kroll, S. Dubail, A. Shah, Proc. of the 29<sup>th</sup> IEEE PVSC 1118 (2002).
- [29] N. Chuansuwanich, P.I. Widenborg, P. Campbell, A.G. Aberle, Proc. of 14<sup>th</sup> PVSEC 325 (2004),
- [30] M. Hekele, W.K. Schomberg, J. Micromech. Microeng. 14 R1 (2004).
- [31] J. Escarré, F. Villar, M. Fonrodona, J.M. Asensi, J. Bertomeu, J. Andreu. Sol. Cell. In press (2004)
- [32] C.M. Sotomayor-Torres, S. Zankovych, J. Seekamp, A.P. Kam, C. Clavijo Cedeño, T. Hoffmann, J. Ahopelto, F. Reuther, K. Pfeiffer, G. Bleidiessel, G. Gruetzner, M.V. Maximov, B. Heidari, Mater. Sci. Eng. C 23 23 (2003)
- [33] Roth JR. Industrial plasma engineering. Bristol, Philadelphia: The institute of physics publishing; (2000).
- [34] Kijozumi K, Kitakoji T. J Adhes Soc Japan;6:265 (1970).
- [35] Dorn L, Bischoff R. Adhesion 1 27 (1989).
- [36] M. Noeske, J. Degenhardt, S. Strudthoff, U. Lommatzsch. Int. Journal of Adhesion & Adhesives 24 171–177 (2004).
- [37] Q. Ouyang, K. Ishida, K. Okada, Appl. Surface Sci. 169-170, 644 (2001).
- [38] C. M. Mate, M. R. Lorenz, V. J. Novotny, J. Chem. Phys. 90, 7750 (1989).
- [39] K. Iida, A. Otsuka, K. Danjo, H. Sunada, Cham. Pharm, Bull. 40, 189 (1992).



# ANEXOS

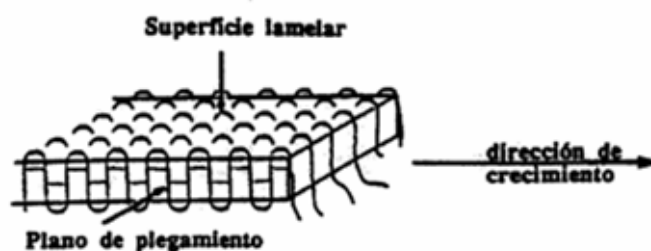




## ANEXOS

### A – MORFOLOGÍA CRISTALINA

Los niveles de organización supramolecular de un polímero cristalino se identifican con dos tipos de morfologías: las **lamelas** y las **esferulitas**. Así pues, un fenómeno peculiar en la organización molecular de los polímeros cristalinos es el plegamiento molecular con la consiguiente formación de la estructura lamelar (Figura A1). Las lamelas son microcristales de espesor muy pequeño ( $< 25$  nm) y dimensiones basales que pueden llegar a ser de decenas de micrómetros. En estos cristales, la cadena molecular se dispone más o menos perpendicularmente a las bases y se pliega sobre si misma con una cierta periodicidad que determina el grosor de los mismos.



**Figura A1.** Modelo de la formación de lamelas cristalinas en polímeros con una única dirección de puentes de hidrógeno.

Mediante cristalización en disoluciones diluidas es posible obtener estos microcristales con hábitos bien definidos que suele revelar la geometría de la celdilla cristalina (Figura A2).

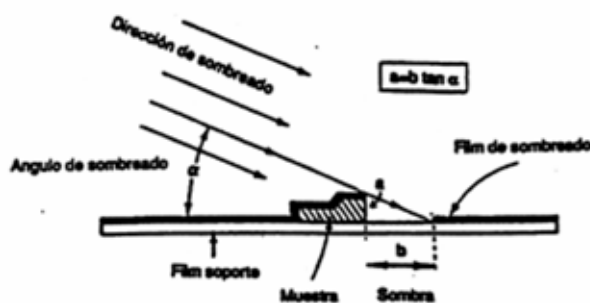


**Figura A2.** Cristales lamelares de polietileno cristalizados en xileno a 83 °C.



Los monocristales de polímero suelen tener un grosor adecuado ( $< 100 \text{ \AA}$ ) para su estudio por esta técnica, pero presentan una imagen de bajo contraste, porque éste suele ser inversamente proporcional al peso atómico de la muestra. Este inconveniente se soluciona sombreando los cristales con una fina capa de un metal pesado (Cr, Pt, Pd, U, etc.). El metal es evaporado a alto vacío ( $10^{-4} - 10^{-5}$  torr) sobre las rejillas a un cierto ángulo y se deposita sobre los cristales resaltando las características topográficas de la muestra. Conociendo el ángulo de sombreado y midiendo la longitud de las sombras resultantes se puede conocer el grosor aproximado de las lamelas del cristal. En la Figura A3 se muestra esquemáticamente el ángulo de sombreado ( $\alpha$ ) y su relación con el grosor lamelar ( $a$ ). La morfología de los monocristales es un buen indicador, aunque no infalible, de la simetría presente en la estructura cristalina.

En general, las celdillas tetragonales proporcionan cristales de base cuadrada, las hexagonales y trigonales proporcionan cristales de forma hexagonal y las rómbicas cristales con forma de rombo.

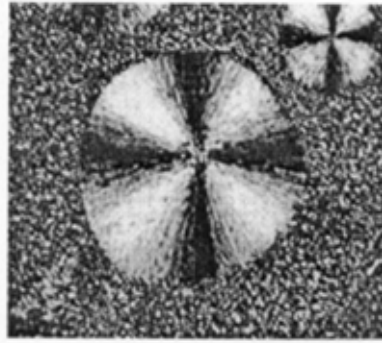


**Figura A3.** Esquema del sombreado para determinar el grosor lamelar.

La esferulita consiste en un agregado esférico con un tamaño que puede oscilar entre décimas de micrómetros y varios milímetros, y pueden ser observadas claramente en el microscopio óptico. Una morfología esferulítica se obtiene por la cristalización del polímero a partir del estado fundido o por la cristalización del polímero a partir de las soluciones muy concentradas por evaporación lenta del disolvente. En el microscopio óptico de luz polarizada son fácilmente reconocibles como círculos fuertemente birrefringentes que exhiben una cruz de malta característica.







**Figura A4.** Esferulita simple presentando extinción en forma de cruz de malta observada en el microscopio óptico de luz polarizada.

Las esferulitas están constituidas internamente por lamelas que irradian del centro. En muchos casos la lamela se retuerce sobre sí misma, de forma que la orientación del eje molecular gira alrededor del radio esferulítico. Este fenómeno se refleja en la esferulita como una serie de bandas de extinción concéntricas que muestran una periodicidad dependiente de las condiciones en que ha cristalizado. La medida de la birrefringencia permite diferenciar dos tipos de esferulitas: las positivas y las negativas. De esta manera, si el índice de refracción en la dirección radial es mayor que en la dirección tangencial, la esferulita es positiva, en caso contrario es negativa.

## A.1 – Difracción de electrones

Los **diagramas de difracción** de monocristales consisten en retículos puntuales que representan la proyección de la red cristalina sobre el plano perpendicular al haz electrónico. Suponiendo que la radiación electrónica es paralela al eje cristalográfico  $c$  las manchas de difracción se indexan como  $hk0$ , aunque en ocasiones pueden observarse reflexiones  $hkl$  con  $l$  distinto de 0 debido a una inclinación parcial de los cristales o a una disposición no ortogonal de la celdilla unitaria.

El diagrama de difracción de una muestra refleja su organización estructural a nivel atómico y molecular. Para las muestras amorfas consiste en un halo difuso que rodea a una mancha

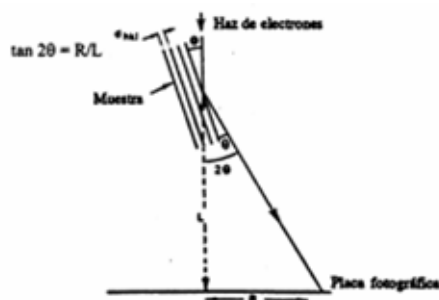


central correspondiente a la radiación no desviada, mientras que para las cristalinas se observan diagramas con máximos y mínimos, cuya disposición en el espacio viene determinada por el tipo de estructura presente

Las posiciones de las reflexiones definen los espaciados de los planos cristalográficos, realizándose su determinación según la ley de Bragg. Dado que los ángulos  $\theta$  con que son difractados los electrones son muy pequeños ( $1-2^\circ$ ) se puede admitir la aproximación  $\tan 2\theta = 2 \sin \theta$  y puede utilizarse la ley de Bragg simplificada:

$$R \cdot d_{hkl} = \lambda \cdot L \quad (\text{A1})$$

donde  $R$  es la distancia de la mancha de difracción al centro del diagrama,  $d_{hkl}$  el espaciado interplanar,  $L$  la longitud de cámara entre la muestra y la placa de registro y  $\lambda L$  la constante de cámara (Figura A5).



**Figura A5.** El microscopio electrónico considerado como una cámara de difracción.

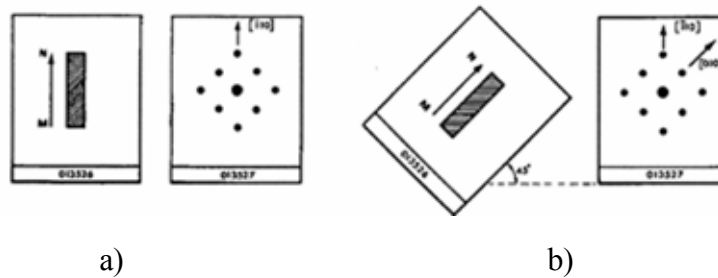
El análisis de la difracción de electrones requiere un calibrado previo del aparato para poder correlacionar las manchas de difracción obtenidas en el diagrama con las distancias reales de la red cristalina. Los valores de  $\lambda$  y  $L$  pueden variar de un registro a otro debido a inestabilidades del circuito eléctrico, pequeños desajustes del alto voltaje utilizado o de la corriente en las lentes objetivas y proyectoras. Por esta razón, se debe determinar de forma precisa la constante de cámara para cada conjunto de lentes utilizadas.

El calibrado de la constante de cámara se realiza evaporando una fina capa de un material policristalino sobre las rejillas con la muestra problema. Sustancias cristalinas que presentan espaciados próximos a los del problema como (Au, Al, TiCl, etc.) son adecuadas como patrones. En el campo de los polímeros se utiliza normalmente oro (reflexiones características a 4.08, 2.35, 2.04, 1.44, 1.23, 1.18 y 1.02 Å) como sustancia patrón para calibrar la constante



de cámara. Su evaporación sobre las rejillas se realiza a partir de 1 cm de un filamento de 0.25 mm de diámetro cuidadosamente enrollado alrededor de otro filamento (en este caso de tungsteno) en forma de V.

Por último, debe tenerse en cuenta que no es posible relacionar directamente una dirección en el diagrama de difracción y la misma en la imagen morfológica porque existe una cierta rotación entre ambas imágenes (Figura A6). La rotación del diagrama de difracción con respecto al cristal se determina experimentalmente, superponiendo la imagen morfológica de un cristal de óxido de molibdeno y su diagrama de difracción de electrones en una misma paca de registro, de forma que la dirección de mayor crecimiento coincida con el eje de la red recíproca cuyo parámetro es menor. La rotación del diagrama debe calibrarse para cada constante de cámara.



**Figura A6.** Correlación entre la imagen de difracción y la morfología: a) incorrecta, b) correcta.

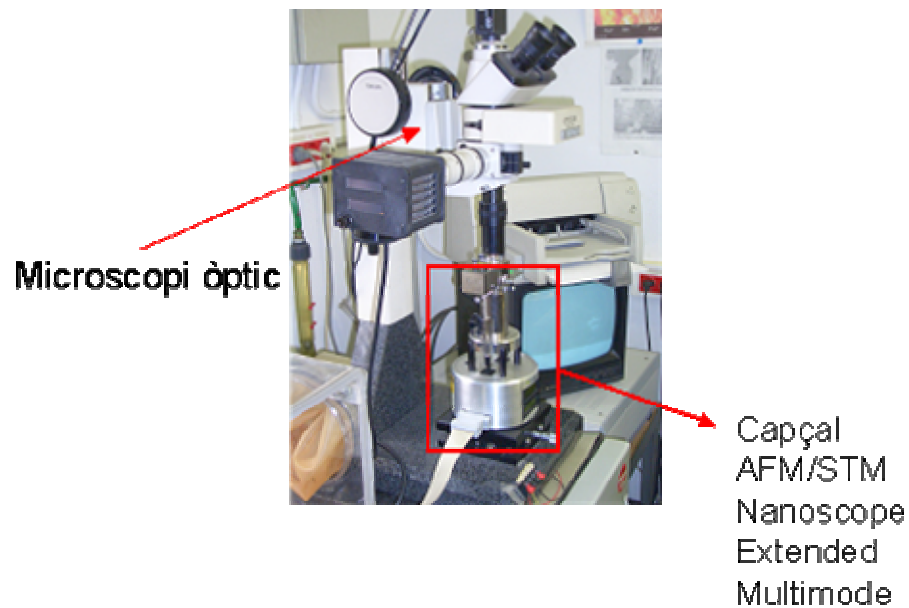
Este anexo pretende resumir al ingeniero la morfología cristalina de los polímeros y como ésta se puede determinar mediante difracción de electrones.



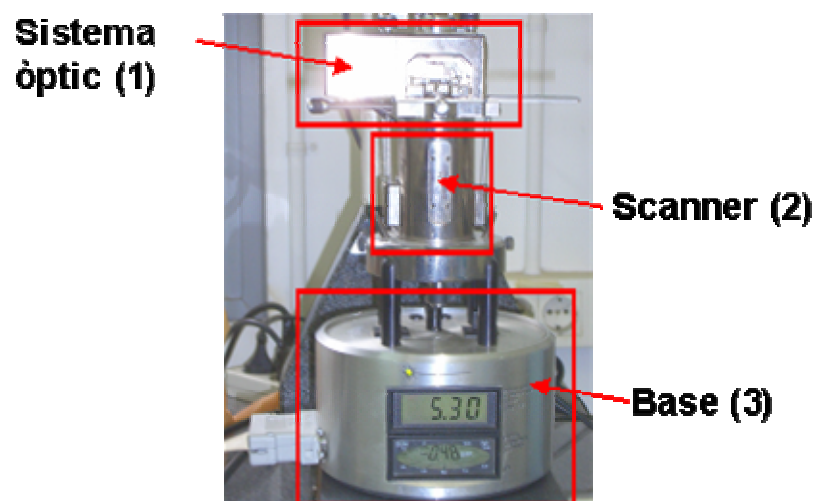


## B-MULTIMODE EXTENDED y NANOSCOPE CON ELECTRÓNICA IIIA DE DIGITAL INSTRUMENTS. INSTRUCCIONES DE USO.

### B.1 – Descripción del equipo



**Figura B1.** Vista general del equipo.



**Figura B2.** Vista general del MICROSCOPIO AFM MULTIMODE.



### Sistema óptico

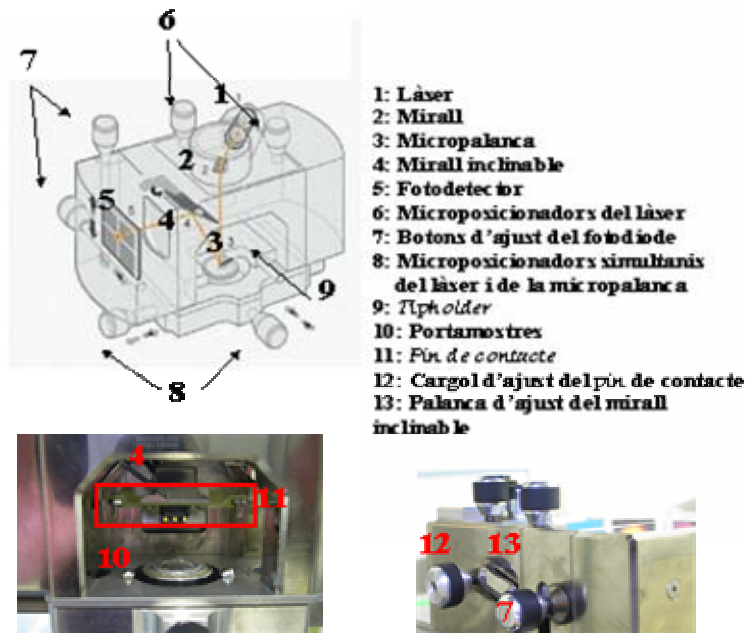


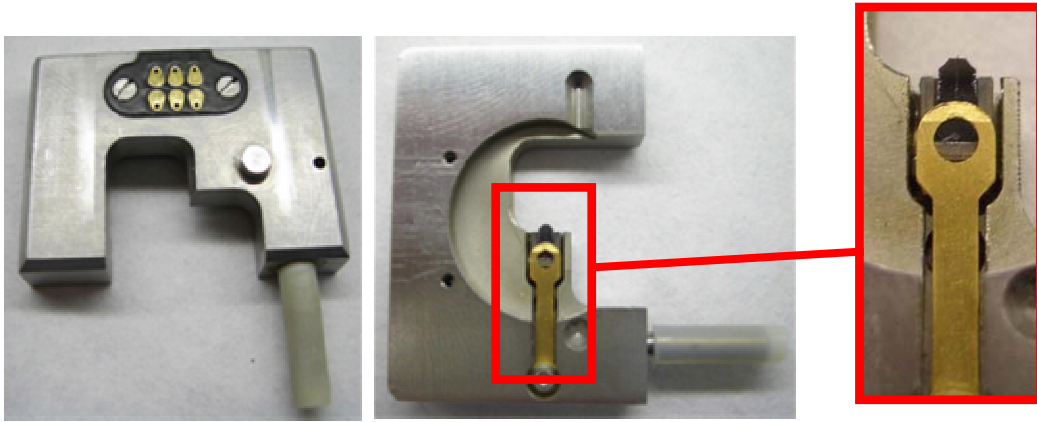
Figura B3. Sistema óptico

### Microscopía de fuerzas en modo topográfico de contacto intermitente (AFM – tapping)

- Colocar la muestra de observación sobre el soporte adecuado (platina metálica de 0.5-1 cm de diámetro) e introducirlo en el cabezal.
- Colocar la micropalanca de silicio del usuario en el *tipholder* (figura 3.1) con la ayuda de unas pinzas etiquedadas como *AFM tips* e introducir el *tipholder* en el cabezal. Aseguraos que la muestra se encuentre a una altura tal para que la punta no colisione con la muestra. La disposición vertical de la muestra se puede ajustar con el botón de control del motor situado en la parte derecha de la base. Este botón presenta dos posiciones: *down* (la muestra sube, es decir, la punta se ajusta a la muestra); *up* (la muestra desciende, es decir, la punta se aleja de la muestra). El control de la distancia punta-muestra se hará gracias a la visualización óptica con cámara CCD acoplada. El encendido del microscopio se realiza a través del controlador gris situado detrás del

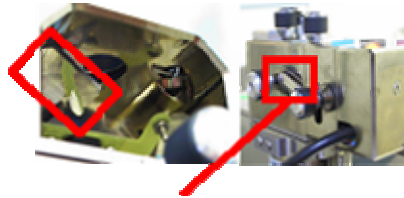


microscopio de fuerzas accionando un botón que controla la intensidad de la luz. Se procede, a enfocar la punta.<sup>1</sup>



**Figura B4:** Tipholder

- Cuando la punta esta enfocada, escogemos TM AFM con el selector de modos. Se sitúa el haz del láser sobre la punta con la ayuda de los microposicionadores X e Y del láser. Cuando el láser ya está situado sobre la punta, se modifica la posición de un espejo (mirar figura B5) que se encuentra en el interior del sistema óptico para conseguir la máxima intensidad del fotodiodo.



**Figura B5.** Posicionador del espejo.

---

<sup>1</sup> Se enfoca la muestra a través del microscopio óptico y, entonces, se acerca la punta. Paulatinamente, observaremos como la punta se va definiendo en el monitor de televisión. Se intentará que la punta se vea un poco difusa cuando enfoquemos la muestra, esto es, cuando se enfoca la muestra no se ha de ver exactamente definida la punta y viceversa. Una vez se ha hecho esto, se enfoca la punta.



Se ha de sujetar bien el sistema óptico cuando se manipule el posicionador del espejo ya que este no está fijado.

- Nos fijaremos en la señal suma que aparece en la pantalla situada en la parte inferior de la base (mirar figura B6).





Señal Suma

**Figura B6.** Señal suma fotodiodo.

Se ha de procurar que la intensidad del láser sea la máxima posible. Con esto, hemos conseguido la máxima resolución en vertical.



Una vez se ha obtenido la máxima intensidad del láser, hacemos que la señal vertical del fotodetector alcance un valor lo más cercano a cero con la ayuda del botón de ajuste del fotodiodo. El valor de esta señal oscila desde 9.89 hasta  $-9.89$ . Análogamente, efectuamos las mismas operaciones con el modo AFM/LFM para conseguir la máxima resolución en horizontal. Hace falta comprobar que no se haya modificado la intensidad en vertical. Si nuestro modo de trabajo es *tapping*, volvemos a TFM con el selector de modos.

- Seguidamente, ejecutamos el *software* Nanoscope III 5.12r3 (acceso directo del programa en el escritorio). Apretamos en el icono  (*Real-time mode*).
- Apretamos  (*Cantilever tune*) para buscar la frecuencia de resonancia. Aparece una gráfica donde se observa la amplitud  $A$  versus la frecuencia  $\nu$ . Se trabaja a la frecuencia de resonancia determinada por el fabricante que es del orden de los 300 KHz para las





micropalancas de silicio. En el panel *Sweep Controls*, se introduce el valor de 300000 Hz en el campo *sweep width*. En el mismo panel, en el campo *Amplitude setpoint*, se introduce el valor inicial de trabajo de 1,4 V. Este valor se puede modificar para visualizar el máximo de la curva en el gráfico. Con la ayuda de los comandos del gráfico *A vs y* (*Zoom in*, *Zoom out*<sup>1</sup>), buscamos y ampliamos el máximo de la curva.

- Una vez tenemos el máximo ampliado, seleccionamos la opción *Offset* del menú de la gráfica. Aparecerá una línea que fijaremos un poco antes del máximo del pico. Apretamos *Execute*.
- En el panel *Channel 2*, apretamos *Zero Phase*. Seguidamente, apretamos la icona . En los campos *Scan size*, *X-offset*, *Y-offset* del panel *Scan controls*, entraremos el valor cero y en el campo *Aspect ratio* 1:1.
- Seleccionamos la icona  para bajar la punta automáticamente. Una vez la punta entra en contacto con la superficie, el sistema para la aproximación i se ejecuta el modo *image*. En modo *image*, aparecerán dos ventanas: de amplitud y de altura. Se puede visualizar una tercera, la de fase, si se necesita. En la parte inferior de la ventana *image*, visualizaremos la siguiente barra en la ventana de imágenes:

---

<sup>1</sup> Si seleccionamos, por ejemplo, *Zoom in*, aparecen en el gráfico unas líneas que determinan la zona de *zoom* y que se pueden desplazar a lo largo de la gráfica con la anchura fija. Apretando el botón izquierdo del ratón i, acto seguido, moviéndolo podemos ampliar o reducir la zona de *zoom*. Si apretamos el botón izquierdo del ratón, volveremos a fijar la zona de *zoom* de las líneas. Si apretamos el botón derecho del ratón, volveremos al menú del gráfico. Apretamos *execute* y la zona seleccionada se ampliará.





**Figura B7.** Posición de contacto punta-muestra.

Para colocar el piezo-scanner en rango, será necesario modificar el valor del campo *Amplitude setpoint*. Para esto, se consulta el valor de amplitud libre de la micropalanca (mirar figura B6) a la base del microscopi i se introduce este valor en el campo *Amplitude setpoint*. Seguidamente, se va bajando este valor en incrementos de 0,1 V hasta llegar a la situación de rango (ver el esquema de la figura B7).

- En el campo *Scan size* del panel *Scan controls*, introducimos la zona de barrido (por ejemplo, 10  $\mu\text{m}$ ).
- En principio, se tendrían de obtener las imágenes, sino se han de variar los parámetros del panel *Feedback controls* (*Integral gains* y *Proportional gains* han de ser múltiples con un factor de 10.). El valor de *Integral gains* suele ser entre 0,1 y 0,5, con la cual cosa, los valores más usuales de *Proportional gains* se encuentran entre 1 y 5. Si las ganancias son elevadas, puede haber mucho ruido; en cambio, si las ganancias son bajas, puede haber problemas de interacción de la punta con la muestra. Hace falta llegar a un cierto compromiso.



## **C – MANUALES DE AFM.**

### **C.1 – Phase mode: Using AFM Phase Lag Data to Identify Microconstituents with Varying Values of Elastic Modulus**

Total 7 páginas.





## **C.2 – Veeco Multimode**

Total 39 páginas.





## **C.3- SEM and AFM: Complementary Techniques for High Resolution Surface Investigations**

Total 12 páginas.







## **C.4- Exploring the High-Temperature AFM and Its Use for Studies of Polymers**

Total 12 páginas.

