

LA ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL APLICADA A LA INVESTIGACION Y DESARROLLO DE MATERIALES PLASTICOS. Parte II

Adaptado para el informador Técnico por: Ing. Juan Manuel Escandón Profesional CCA - ASTIN

LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

INTRODUCCION

Antes de la aparición de la espectroscopía IR con transformada de Fourier los espectros infrarrojos se han obtenido utilizando los equipos dispersivos que disponen de prismas o redes de difracción, para dispersar geoméricamente la radiación infrarroja. Mediante un mecanismo de barrido, la radiación dispersa pasa a través de un sistema de rejillas y es separada en diferentes frecuencias que inciden sobre el detector. De esta manera, la captación de la energía transmitida a través de la muestra, en función de la frecuencia permite la obtención del espectro.

La técnica IR está bastante limitada en su sensibilidad, puesto que una gran parte de la energía no se aprovecha

al no pasar a través de las rejillas. A pesar de este inconveniente, la espectroscopía IR ha tenido mucho éxito y ha sido utilizada con gran efectividad en el área de los polímeros.

LA ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER

La solución al problema de la sensibilidad en la espectroscopía IR es la interferometría. Un interferómetro es un dispositivo óptico que permite una perfecta discriminación respecto de la frecuencia, con la ventaja adicional

de poder realizar el análisis de la energía transmitida en tiempo real. El interferómetro más ampliamente utilizado es el Michelson. Ver fig 1.

Este interferómetro tiene dos (2) brazos perpendiculares entre sí, uno de los cuales tiene un espejo plano estacionario y en el otro un espejo plano móvil. En la bisección de los dos brazos está el separador de haz, que separa la luz incidente en dos mitades de igual intensidad.

Cuando la radiación viaja a través de los dos brazos, uno de los haces sufre un retardo óptico. Los dos haces son reflejados y recombinados y la radiación se hace pasar por el detector.

Los dos haces interferirán constructiva o destructivamente según sea la relación entre la diferencia de camino óptico y la longitud de onda de la radiación.

Si el retardo óptico entre los dos haces es cero, o igual a un número entero de longitudes de onda de la radiación, se produce una interferencia

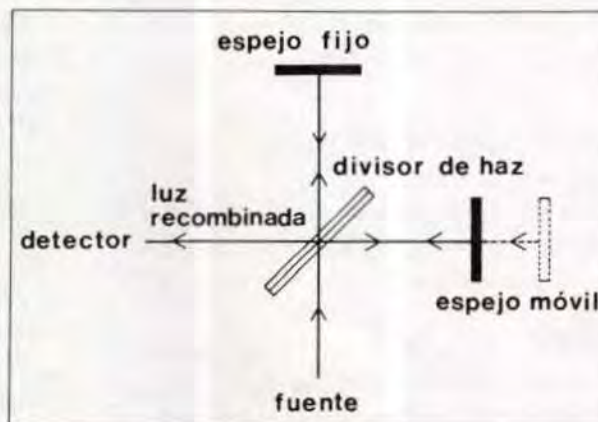


Figura 1. Interferómetro de Michelson

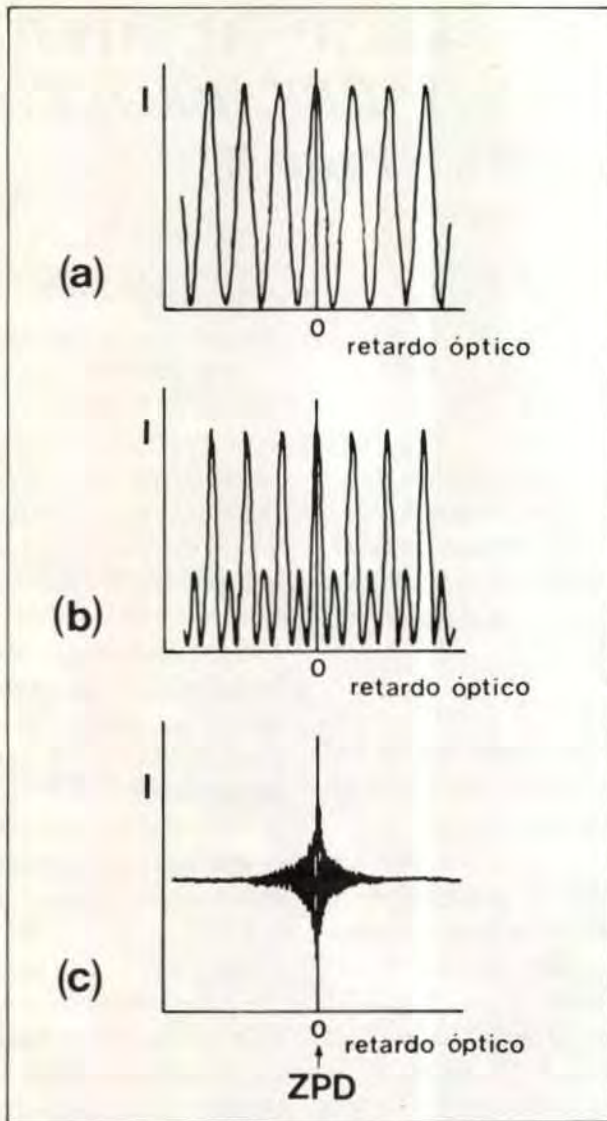


Figura 2. Interferogramas procedentes de (a) una fuente monocromática, (b) dos fuentes monocromáticas y (c) una fuente policromática

constructiva. La interferencia es destructiva si la diferencia de camino recorrida es $n\lambda/2$ siendo «n» un número entero y λ la longitud de onda.

El resultado es que el rendimiento de la transmisión de la monocromática a través de un interferómetro varía sinusoidalmente, produciendo un interferograma

como el de la figura 2a.

Si se utilizan dos fuentes monocromáticas se obtiene un interferograma como el de la figura 2b.

Si se hace pasar una radiación policromática, la representación del rendimiento de la transmisión frente al retardo, presenta un máximo cuando el retardo es cero,

es decir, cuando los dos espejos del separador de haz están a igual distancia. Figura 2c.

Esto se debe a que todas las longitudes de onda que pasan a través del separador de haz después de incidir sobre los espejos se suman coherentemente para producir un máximo flujo en el detector y generar lo que se conoce como «centre buist» o diferencia nula de camino óptico ZPD. Cuando la diferencia de camino es distinta de cero, la influencia destructiva en el separador de haz genera un perfil complejo de eficiencia que se distribuye hacia los lados del ZPD.

La ecuación representativa de un interferograma es:

$$I(x) \propto \sum_0^{\alpha} I_{\lambda} \cos \frac{2\pi d}{\lambda}$$

Al analizar el interferograma en función de la frecuencia, se obtiene la intensidad integrada de cada componente en función de la longitud de onda, es decir, la representación de I frente a la longitud de onda. Este procedimiento de análisis de la frecuencia se denomina «transformada de Fourier» ya que fue desarrollada por este investigador.

La radiación policromática es analizada haciéndola pasar a través del interferómetro y detectando la intensidad frente al retardo.

La radiación es digitalizada y el

espectograma computarizado a partir de interferograma.

Sin explicar el proceso matemático de la transformada de Fourier, es esencial entender algunas características del proceso para usar eficazmente los resultados obtenidos.

El interferograma es digitalizado mediante un transformador analógico digital a intervalos regulares. Esto se lleva a cabo mediante el uso de un láser de referencia de Helio Neón, cuya radiación pasa a través del interferómetro y su interferencia se detecta separadamente. El interferograma es impulsado a interferencias destructivas en función del láser, por tanto la diferencia de camino entre dos datos sucesivos es siempre múltiplo de la longitud de onda del láser, es decir, de $0,6328 \mu\text{m}$.

La figura 3 muestra el diagrama óptico de un interferómetro comercial de FT-IR, un Perkin-

elmer de la serie 1700, en este equipo se utiliza un interferómetro de tipo inclinado que es una estructura híbrida del interferómetro de Michelson en el cual los dos espejos a y b se mueven con respecto al divisor de haz, H, midiéndose la diferencia del camino recorrido de forma análoga. La radiación procedente de la fuente, F, y enfocada sobre la apertura de entrada o «jaquinot stop», J, es colimada por el espejo E_1 , y pasado a través del interferómetro. La radiación es después enfocada por el espejo E_2 , sobre el área de muestra IR y pasado a través de la muestra, M.

Finalmente la radiación llega al espejo E_3 y se enfoca hacia el detector D_1 , normalmente de sulfato de triglicina deuterada (DTGS), o telururo de mercurio cadmio (MTC). El haz del láser He-Ne, L, también se hace pasar a través del interferómetro y se hace llegar a los detectores de interferencia D_2 .

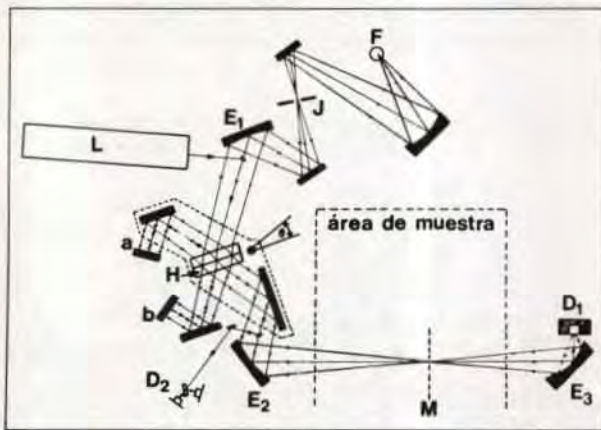


Figura 3. Diagrama óptico de un interferómetro Perkin-Elmer, de la serie 1700. La nomenclatura se especifica en el texto.

TECNICAS EXPERIMENTALES EN FT-IR

TRANSMISION: En general; las medidas por transmisión proporcionan el método más simple y directo de registrar un espectro infrarrojo, siendo para ello necesario optimizar la densidad óptica o el espesor de la muestra.

Los espectros de transmisión de compuestos de Bajo peso molecular se obtiene mediante varios procesos:

- Los líquidos pueden ser examinados como filmes delgados, que se obtienen colocando una gota entre los cristales de cloruro de sodio. NaCl o de Bromuro de potasio KBr.
- En el caso de disoluciones, se utilizan disolventes tales como tetracloruro de carbono; ciclohexano, disulfuro de carbono o cloroformo, los cuales son eficaces y transparentes en los intervalos de Absolvencia. 4000 y 400cm^{-1} .

Los solidos pueden ser analizados en disolución o en polvo; preparando una pastilla de KBr aproximadamente el 1% de muestra,, finalmente dispersa. Y uso de presión obtener la transparencia adecuada, o añadiendo una parafina liquida como Nugol para formar una pasta.

En el caso de los polimeros, los dos problemas principales son la difícil preparación de las muestras y el amplio intervalo espectral en el que aparecen las Bandas.

La mayoría de los disolventes para polímeros tienen bandas en la misma región espectral por lo que la obtención del espectro en disolución es difícil. No obstante este método es útil para análisis cuantitativo. La mayoría de los polímeros se estudian en estado sólido, bien como filmes o como polvos.

En el caso de filmes para diferentes polímeros o diferentes regiones espectrales, se necesitan espesores que pueden diferir hasta en un orden de magnitud. Para un polímero hidrocarbonado saturado como el polietileno, 300µm. Es normalmente satisfactorio, mientras que para grupos oxigenados como el polimetilmetacilato (PMMA) o estructuras cíclicas conjugadas como el polieter-etercetona (PEEK) se utilizan espesores de menos de 50 Mm un método relativamente rápido es la preparación de filmes mediante prensado en caliente, el cual permite obtener espesores con un límite entre 15 y 30Mm.

El polímero se coloca entre dos planchas pulidas de acero inoxidable, y se eleva la temperatura hasta que el material fluye, utilizando una presión del orden de 2KN/cm². Para espesores de filmes superiores de 0,1mm, se colocan espaciadores de espesor apropiado según el espesor del filmes requerido, mientras que los espesores inferiores pueden controlarse por la cantidad de material y la temperatura. En el caso de materiales polímeros fuertemente absorbentes; el mejor método para preparar filmes es a partir de disolución. Para ello se necesita un buen disolvente que no

sea demasiado Volátil, ya que la calidad del filme no sería adecuada, pero que tampoco sea difícil de eliminar ya que aparecerían las bandas del disolvente en el espectro.

Los filmes pueden ser preparados sobre cápsulas de cristal o directamente sobre los discos de cloruro de sodio NaCl o Bromuro de potasio KBr. En el caso de disoluciones acuosas, también se pueden preparar filmes utilizando discos de Cloruro de sodio NaCl o de TlBrI₂. El disolvente puede eliminarse del filme utilizando una lampara IR por secado a vacío o por lavado posterior secado. En el caso de muestras poliméricas rígidas es posible la preparación de filmes mediante el uso de micrófono.

Frecuentemente, los filmes de polímeros producen bandas de interferencia en el espectro IR debidas a pequeñas diferencias en el camino óptico del haz IK a través de la ventana, las cuales se pueden utilizar para medir el espesor, en la actualidad, esta es una técnica muy utilizada en el control de espesores «on line» Ej: Extrusión de filmes.

Sin embargo en los análisis más específicos pueden producirse problemas en la interpretación de espectros.

Reflexión

Cuando se analiza un polímero por métodos de reflectancia, puede observarse una amplia gama de componentes en la radiación reflejada. (ver figura 4). La suma de todos los fenómenos es muy compleja ya que los tipos de reflectancia de un polímero depende de su pureza y forma, como fibra.

A. Reflectancia especular:

La reflexión especular procede de la radiación Reflejada por la superficie de la muestra como se observa en la figura 4; la componente especular se hace importante cuando la muestra absorbe la radiación IR incidente, puesto que no hay propagación de la radiación difusa y transmitida por la muestra los bandos producidos tienen la forma derivada debido al efecto de dispersión en el índice de refracción utilizando una transformación

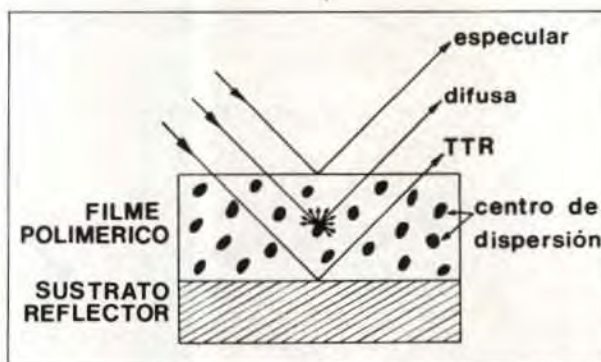


Figura 4. Componentes de reflexión procedentes de una muestra polimérica que pueden estudiarse por espectroscopia IR-FT.

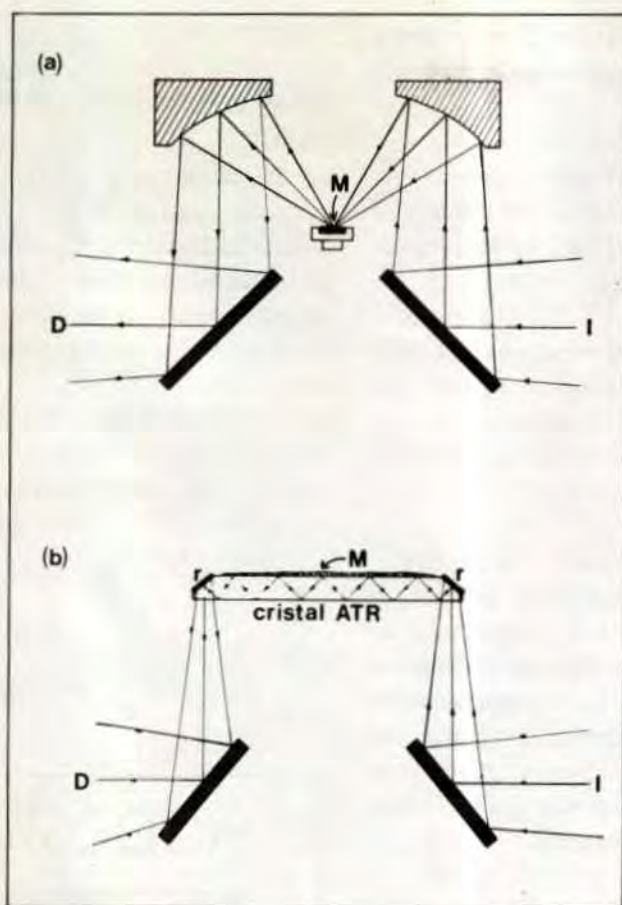


Figura 5. Técnicas de reflexión: (a) reflectancia difusa, DR, y (b) un modelo actual de la reflectancia total atenuada, ATR. I = luz procedente del interferómetro, D = luz de salida hacia el detector, M = muestra, r = recubrimiento reflector.

matemática como la de Kramers-Kronig se puede obtener un índice de absorción que tiene el aspecto adecuado para la interpretación espectral.

B. Refletancia Difusa. (DR)

Se basa en que solo parte de la radiación incidente sobre la muestra es absorbida y el resto reflejada, pudiéndose determinar la cantidad de luz IR absorbida por el material. Utilizando la teoría de Kubelka-Munk; pueden relacionarse los coeficientes de absorción y

dispersión con la reflectancia de la muestra.

La radiación difusa reflejada se recoge sobre un espejo elipsoidal fuera de eje, de gran apertura y se dirige al detector figura 5a.

Como el proceso es de baja eficiencia este no ha sido utilizado con frecuencia a demás es muy costoso para la caracterización de materiales polímeros en polvo.

Hay que resaltar también que los espectros de muestras diluidas o

no pueden ser muy diferentes; debido a la influencia de la reflectancia especular que puede causar desviaciones en las intensidades relativas y en las posiciones de bandas en el espectro. Esta técnica se ha utilizado en la caracterización de fibras, espumas líquidas, recubrimientos y filmes.

OTRAS TECNICAS DE MUESTREO.

A. Espectroscopia Fotoacústica (PAS)

Es una de las técnicas modernas, que ha tenido gran aplicación en los últimos años, consiste en que la muestra se coloca en una célula sellada que contiene un gas transparente a la radiación infrarroja (IR), del tipo aire, Helio o Argón. La iluminación de la muestra con el haz IR provoca cambios de presión del gas. La muestra absorbe la radiación moderada produciéndose una emisión de calor, que produce fluctuaciones en la temperatura del orden de 0.001C, en la superficie de la muestra.

La expansión y contracción de la capa frontera del gas en la superficie actúa como un pistón a un micrófono extremadamente sensible, si la muestra sólida absorbe a frecuencias de IR específicas se produce la generación de una señal acústica a una audiofrecuencia particular, que corresponde a la frecuencia infrarroja (IR) incidente.

La mayor ventaja de esta técnica radica en que no es necesario preparar previamente la muestra.

Normalmente no se requiere más que una superficie de 0,25 cm² de materia en su estado de agregación natural.

La aplicación de esta técnica es de especial importancia en aquellos casos en los que es necesario obtener espectros IR de muestras de difícil preparación en forma de filmes transparentes para muestras con alta dispersión interna y para aquellos casos en los cuales hay recubrimientos con substratos opacos o fuertemente dispersantes de la radiación. Ha sido aplicada con gran éxito con el estudio de recubrimientos, en reacciones de curado, en modificación de fibras y en análisis de cauchos cargados con negro de humo.

B. Acoplamiento del FI-IR con otras técnicas de análisis

En el caso de la microscopia óptica con luz visible, es fácil la modificación de los microscopios convencionales, puesto que sólo son necesarios ajustes en la plataforma condensador y espejos, de forma que se pueda pasar de la tramitancia a la reflectancia y a operaciones de comprobación visual.

En la actualidad en el campo de los polímeros ha crecido vertiginosamente.

En el caso del análisis térmico, una célula de calorimetría diferencial de barrido (DSC) ha sido modificada para montar en un microscopio FT-IR y así permitir la obtención de espectros del polímero en cualquier parte del termograma e incluso durante el mismo barrido de calorimetría (DSC).

El acoplamiento con la termogravimetría (TGA) permite el estudio de los mecanismos de degradación térmica en función del tiempo. La termogravimetría estática permite condensar los gases residuales y analizarlos conjuntamente una vez terminada la experimentación.

La termogravimetría dinámica permite el análisis e identificación secuencial de los procesos de degradación.

BIBLIOGRAFIA

ELLIS, G.; MARCO, C.; GOMEZ FATOU, J. M.

La espectroscopia vibracional aplicada a la investigación y desarrollo de materiales polímeros. II. La instrumentación y técnicas experimentales en la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier.

REVISTA DE PLASTICOS MODERNOS (Barcelona); V. 63, No. 427, ene. 1992 p. 68-74.

Adpostal



Llegamos a todo el mundo

**CAMBIAMOS PARA SERVIRLE MEJOR
A COLOMBIA Y AL MUNDO**

ESTOS SON NUESTROS SERVICIOS

- VENTA DE PRODUCTOS POR CORREO
- SERVICIO DE CORREO NORMAL
- CORREO INTERNACIONAL
- CORREO PROMOCIONAL
- CORREO CERTIFICADO
- RESPUESTA PAGADA
- POST EXPRESS
- ENCOMIENDAS
- FILATELIA
- CORRA
- FAX

LE ATENDEMOS EN LOS TELEFONOS
8813265 - 8810165 - 8811281
Com. 8812288
Cali