

## OPERANDO EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO COMO HERRAMIENTA PARA EL ESTUDIO DE LOS POLÍMEROS Y OTROS MATERIALES. Parte II: EL MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE TRASMISIÓN (MET)

José Luis Prin<sup>1,2</sup>, Gilma Hernández<sup>1,2</sup> y Blanca Rojas de Gáscue<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Oriente, Instituto de Investigación en Biomedicina y Ciencias Aplicadas (IIBCAUDO). Cerro del Medio, Av. Universidad, Cumaná, Estado Sucre. Venezuela. Correo electrónico: joseluis\_prin@hotmail.com

<sup>2</sup> Red CYTED, Nodo UDO de la Red Temática 208RT0340. "REDE IBEROAMERICANA DE BIOFABRICAÇÃO: MATERIAIS, PROCESSOS E SIMULAÇÃO. Correo electrónico: blanca\_gascue@yahoo.com

*Recibido: Junio de 2009; Aceptado: Octubre de 2009*

### RESUMEN

El presente trabajo abarca la descripción operativa y técnica de la microscopía electrónica y la ultramicrotoma, tanto desde el punto de vista operacional de quienes manipulan rutinariamente estos equipos, como desde su aplicación como herramientas para la evaluación de la morfología en los materiales polímeros.

Debido a la descripción detallada que se reporta en cada una de las técnicas, se hizo necesario dividir este trabajo en tres partes, que abarcan la microscopía electrónica de barrido (MEB), la microscopía electrónica de transmisión (MET) y la ultramicrotoma, todos ellos acompañados de algunos ejemplos de aplicación en diversos materiales poliméricos. Específicamente este módulo se centra en el MET y su aplicación en polímeros.

**Palabras claves:** Microscopía electrónica de transmisión, Morfología.

### ABSTRACT

The present work embraces the operative description of the Electronic Microscopy and the Ultramicrotome, so much from the operational point of view of those who manipulate these teams routinely, like from its application like tools for the evaluation of the morphology in the material polymers.

Due to the detailed description that is reported in each one of the techniques, it became necessary to divide this work in three parts that embrace the scanning electronic microscopy of sweeping (SEM), the transmission electronic microscopy (TEM), the ultramicrotome, and some application in diverse material polymers. Specifically this module is centered in TEM and its application in polymers.

**Key words:** Transmission Electronic Microscopy, Ultramicrotome, Morphology

## 1. INTRODUCCION

Un microscopio es, básicamente, un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual aumenta detalles característicos del objeto. En el microscopio electrónico (ME) en vez de luz se utilizan electrones, acelerados por un cierto potencial que varía entre 50 y 1.000 keV ó más, dependiendo del microscopio y en lugar de lentes de vidrio se utilizan campos electromagnéticos. Un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla (ver Figura 1). Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (MET) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. El MEB provee información sobre morfología y características de la superficie, mientras que con el

MET podemos observar la microestructura o morfología interna de la muestra. Un gran avance se ha alcanzado con la incorporación de técnicas de procesamiento de imágenes para revelar detalles específicos de interés, algunos de ellos ligados a la microestructura o morfología interna de la muestra [1].

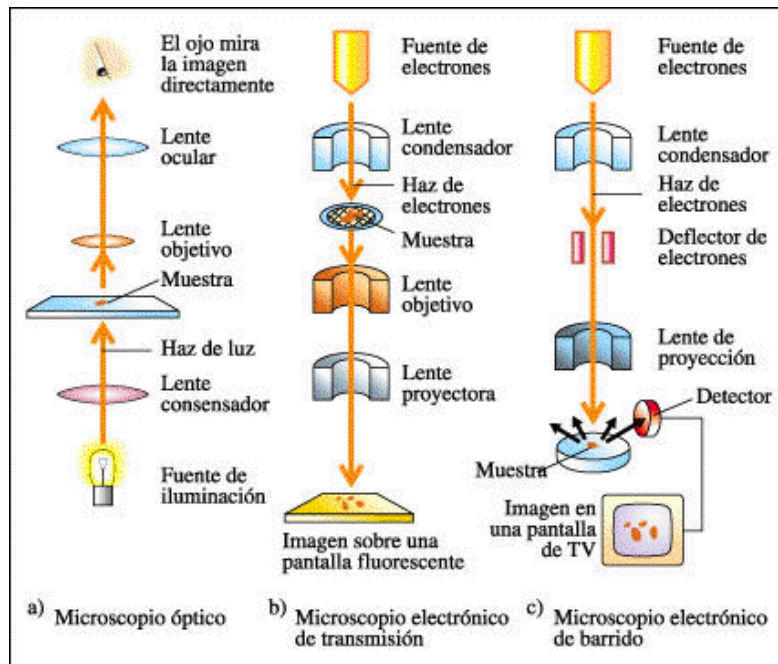


Figura 1. Los diferentes tipos de microscopios: a). microscopio óptico (MO), b) microscopio electrónico de transmisión (MET) y c) microscopio electrónico de barrido (MEB) [2].

En resumen, los microscopios de luz y electrónico son análogos, tanto uno como otro permiten amplificar aquellos objetos que son indistinguibles a nuestro ojo. La diferencia fundamental entre los dos es la fuente de iluminación. Mientras el microscopio de luz utiliza un haz de luz en el rango de las longitudes de onda del visible (fotones), el microscopio electrónico emplea un haz de electrones de muy corta longitud de onda que permite obtener una mayor resolución (ver Tabla I) [1,3].

Tabla 1. Comparación entre un MO y un MET.

|                  | MICROSCOPIO OPTICO (MO) | MICROSCOPIO ELECTRONICO DE TRANSMISION (MET) |
|------------------|-------------------------|--|
| Iluminación      | Haz de luz              | Haz de electrones                            |
| Longitud de onda | 2.000-7.500 Å           | 0,037- 0,086 Å                               |
| Lentes           | Vidrio                  | Electromagnéticas                            |
| Medio            | Atmósfera               | Vacío  |
| Resolución       | 2.000 Å                 | 3 Å  |
| Aumento          | 10- 2.000 X             | 100-450.000 X                                |
| Focalización     | Mecánica                | Eléctrica                                    |
| Contraste        | Absorción - Reflexión   | Dispersión o Contraste de fase               |

2. **El microscopio electrónico de transmisión (MET).** En 1932 *Ruska* y *Knoll* en Alemania publicaron un trabajo donde proponían la idea de un microscopio electrónico de transmisión. En ese trabajo detallaban los esquemas de construcción de lentes magnéticas y mostraban imágenes precarias obtenidas con el microscopio que ellos habían desarrollados [1]. Este fue un paso muy importante por el cual *Ruska* recibiría el premio Nobel muchos años más tarde, en 1986 (*Knoll* había fallecido en 1969). En 1925 *Louis de Broglie* describía la longitud de onda asociada al electrón para los experimentos en los cuales éste presenta comportamiento ondulatorio. En 1927 *Davisson* y *Germer*, e independientemente *Thomson* y *Reid*, realizaron experimentos de difracción de electrones demostrando su naturaleza ondulatoria. Curiosamente *Ruska* confesó que él, por ese entonces, no había escuchado las ideas de *de Broglie* y que pensaba que el límite para la resolución no se aplicaba a la longitud de onda de los electrones [1,3]. Apenas cuatro años después del primer trabajo de *Ruska* y *Knoll* comenzaron a desarrollarse microscopios de transmisión comercialmente.

Al igual que en el MEB, la fuente emisora de electrones más utilizada es un filamento de tungsteno. Si se desea aumentar la emisión electrónica, se puede aumentar la temperatura de trabajo del emisor. Pero en la práctica este mecanismo tiene un límite, dado por la resistencia mecánica del filamento y la duración del mismo. Con un diseño adecuado y un potencial convenientemente elegido, se puede lograr un punto de cruce de diámetro menor que el diámetro de la zona emisora de electrones en el filamento (ver Figura 2). En efecto, mientras esta última es del orden de 70  $\mu\text{m}$ , para el filamento de W la zona de cruce puede llegar a unos 5  $\mu\text{m}$ . El voltaje de aceleración de los electrones puede variar entre 10 y 120 keV en los MET convencionales, dependiendo de las características de las muestras a observar. Este tipo de cañón electrónico requiere de un alto vacío de aproximadamente de  $10^{-7}$  torr [3].

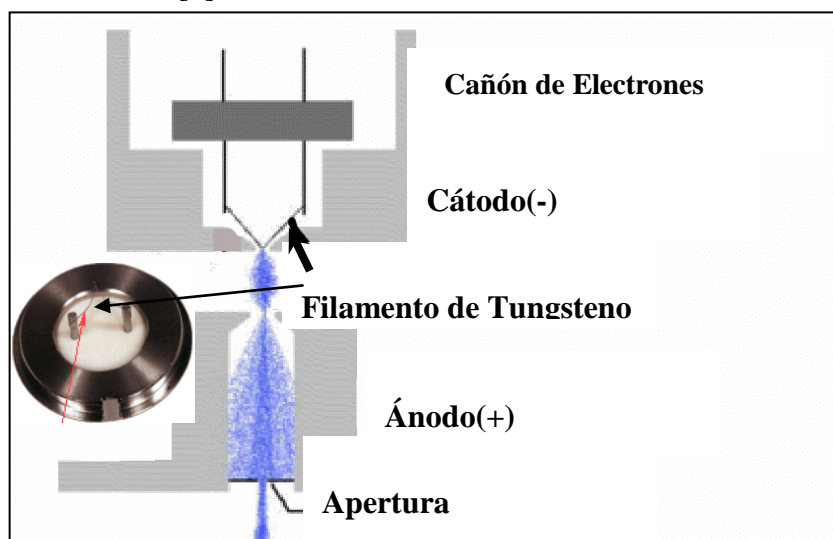


Figura 2. Fuente de emisión de electrones [1].

Uno de los aspectos más sobresalientes del MET es la columna, por la que viajan los electrones (ver Figura 3). Su interior se mantiene libre de impurezas y a un alto vacío mediante bombas difusoras y bombas rotatorias, tales como las que ya se describieron para el MEB.

El haz de electrones que finalmente forma la imagen, de manera análoga al MEB, emerge inicialmente del cañón electrónico, situado en la parte superior de la columna. El MET emplea de tres a cuatro lentes electromagnéticas, cuya función es disminuir el diámetro del haz de electrones. De igual forma permite variar la intensidad de la iluminación, esto es, la densidad de corriente del haz, en el plano de la muestra y al aumento final requerido. La máxima densidad de corriente se obtiene cuando el haz de electrones se focaliza en el plano de la muestra.

Los lentes electromagnéticos condensadores consisten en un cilindro de acero con un hueco interno coaxial por el que pasan los ejes ficticios de la óptica electrónica. Alrededor de este cilindro se dispone una serie de espiras de cobre que al ser recorridas por una corriente eléctrica producen un campo electromagnético. Mediante el incremento de la corriente en la espiral de las lentes, la fuerza del campo magnético aumenta y por lo tanto el poder graduación de las lentes se hace mayor a su vez (véase la Figura 4).

Para una excitación de lentes dada, la deflexión de los electrones que siguen caminos idénticos dependerá de su energía. Cuanto menor sea ésta, mayor será la deflexión para un campo magnético dado.

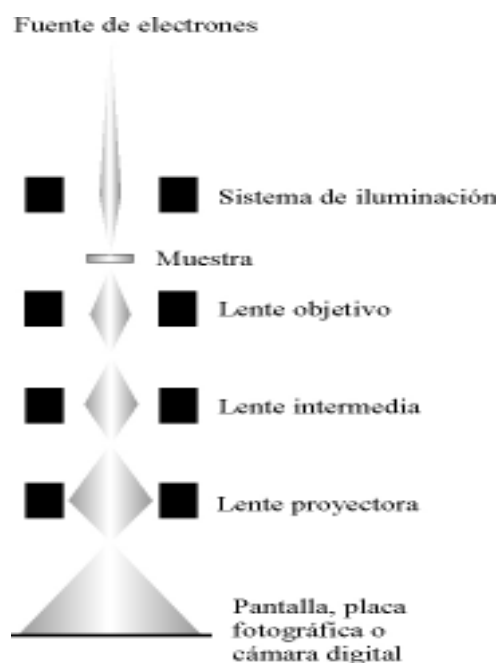


Figura 3. Esquema de la columna y los lentes del microscopio electrónico de transmisión (MET) [2].

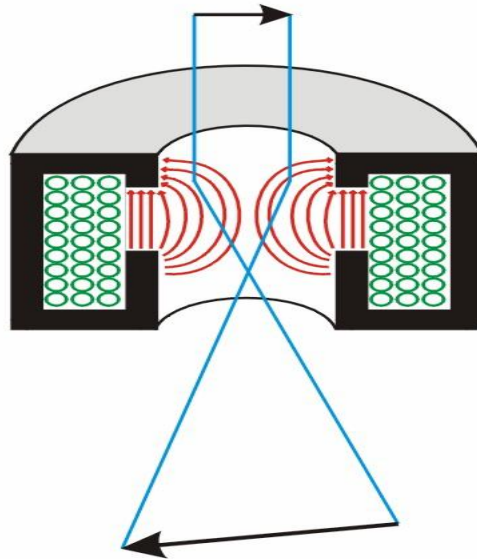


Figura 4. Corte transversal de un lente electromagnético (en la imagen se produce una rotación debido al campo magnético generado por el lente).

En el MET del IIBCAUDO (modelo H-600, marca *Hitachi*), el cañón está compuesto por tres electrodos, lo que se conoce como el sistema tríodo. El primero de los tres electrodos, el cátodo, es la verdadera fuente de electrones y se mantiene a un potencial negativo. Está formado por un filamento de wolframio que se calienta a temperaturas elevadas (unos 2.200°C) mediante una corriente eléctrica que le hace emitir electrones por efecto termoiónico. El segundo electrodo es un cilindro de *Wehnelt* que rodea al filamento y está a un potencial controlable por el usuario del orden de 200 a 400 V más negativo que el filamento. Este electrodo tiene como función focalizar los electrones que salen del filamento de manera similar a una lente electrostática. Por último está el ánodo conectado a tierra y situado justo después del cilindro de *Wehnelt*. A continuación del cañón se encuentra el eje de la columna, que en la práctica es el eje óptico de todo el sistema. El sistema de iluminación electrónica del microscopio está formado por tres lentes condensadoras que concentran el haz de electrones sobre la zona de la muestra a observar. El haz de rayos proyectados por el sistema de lentes condensadoras atraviesa la muestra con un diámetro que puede alcanzar los 0,2  $\mu\text{m}$ , aunque normalmente se trabaja con un tamaño de 2  $\mu\text{m}$ .

**2.1. Portamuestras del MET.** La muestra que en todos los casos tiene que ser transparente a los electrones, debe de tener un espesor máximo que depende del tipo de interacción electrón-muestra utilizado para formar la imagen y del modo de operación. Frecuentemente se coloca sobre una rejilla metálica o un anillo circular de 3 mm de diámetro, perpendicularmente al eje óptico del microscopio y cerca del foco de la lente objetiva. La muestra (usualmente en forma de discos delgados de 3 mm de diámetro), se coloca sobre un brazo portamuestras [3], que se introduce en la columna entre las lentes condensadoras y la lente objetivo (ver figura 5).

El portamuestra queda situado en la base de la columna del microscopio y en línea con el haz electrónico. La pieza o platina que sostiene la muestra permite varios movimientos: a) Desplazamiento en coordenadas rectangulares en un plano a lo largo de la superficie observada de la muestra y, b) Movimiento de rotación sobre el propio plano de la muestra y movimiento de inclinación en el plano horizontal.

El portamuestras queda encajado en un dispositivo mecánico que permite el movimiento horizontal en X e Y ( $\pm 1$  mm de recorrido) sobre el plano perpendicular al eje óptico, lo que permite variar la zona de la muestra en observación, así como pequeños desplazamientos verticales (hasta  $\pm 0,25$  mm).

Es posible escoger el tipo de portamuestras según las necesidades del experimento. El más utilizado para la observación de las muestras en el IIBCAUDO es el portamuestras de doble inclinación, que permite rotar la muestra alrededor de dos ejes perpendiculares entre sí y, a su vez, perpendiculares al eje óptico. Las rotaciones sobre los dos ejes son realizadas mediante motores eléctricos controlados por un sistema de pedales. Con ambas rotaciones es posible acceder a múltiples orientaciones de la muestra.

En el microscopio también se pueden realizar experimentos de calentamiento y enfriamiento de la muestra *in situ* mediante portamuestras diseñados para ello. El enfriamiento se realiza por contacto del brazo con un líquido refrigerante, usualmente nitrógeno líquido, y la velocidad de la rampa se controla con una resistencia calefactora trabajando contra el frío, aunque el control es manual y poco preciso. El brazo de calentamiento, que permite calentar la muestra hasta los  $1.000^{\circ}\text{C}$ , funciona con el mismo principio y se controla también manualmente.

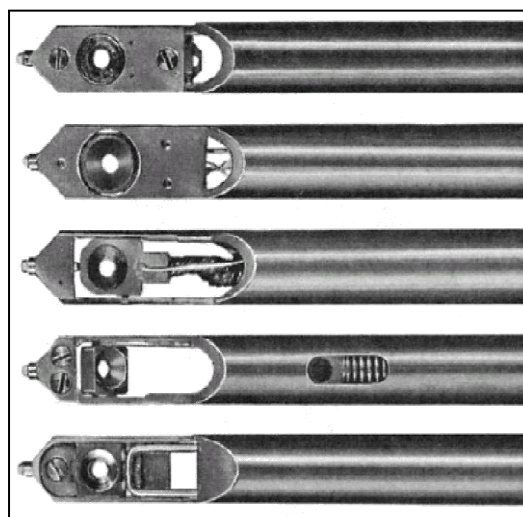


Figura 5. Diferentes tipos de portamuestra utilizados en ciencia de los materiales [3].



**2.2. Formación de imágenes en el MET.** Una vez atravesada la muestra, también en la columna, se encuentra el sistema de formación de la imagen, que consta de la lente objetivo, una lente intermedia y dos lentes proyectoras. La primera de ellas es la más importante de todo el equipo, puesto que la resolución de la imagen depende fundamentalmente de su calidad y de la buena corrección de sus aberraciones.

En el modo de operación de iluminación normal (o imagen) la lente objetivo forma una primera imagen de la muestra, real e invertida, que no es más que una distribución espacial de intensidades. Ésta sirve de objeto para la lente intermedia, cuyas bobinas pueden variar la intensidad dentro de un amplio margen de valores, controlando así la magnificación de la imagen.

Finalmente, las lentes proyectoras aumentan la imagen producida por la lente intermedia y la proyectan sobre la pantalla fosforescente o sobre la placa fotográfica. El control de la corriente en las lentes es totalmente automático.

La pantalla de observación está recubierta de un material fosforescente que, al ser expuesta al haz de electrones emite una luz verde de intensidad proporcional a la intensidad del haz, lo que permite visualizar la imagen. La placa está situada justo debajo de la pantalla fosforescente, la cual se levanta para exponer la placa al haz. Un fotómetro situado cerca de la pantalla indica el tiempo idóneo de exposición, si bien el usuario tiene libertad para variar este valor. La apertura y cierre del obturador, así como el cambio de placa, son automáticos.

**2.2.1. Imágenes de campo claro y campo oscuro.** El campo claro y el campo oscuro contrastado son los modos de trabajo más comunes para la observación de materiales cristalinos en el MET. En el modo de campo claro, se inserta un diafragma pequeño de diámetro entre 5 y 70  $\mu\text{m}$  en el primer plano focal del objetivo, permitiendo el paso únicamente al haz transmitido e interceptando todos los demás (ver Figura 5) [3].

En el modo de campo oscuro esta apertura del objetivo se puede desplazar con respecto al eje óptico y permitir sólo el paso de algunos de los haces difractados. El resultado es una imagen de campo oscuro de baja calidad y sin contraste.

Una forma alternativa de obtener el campo oscuro, es inclinar el sistema de iluminación, en tal forma que los electrones dispersados viajen paralelos al eje óptico. Esta técnica es conocida como campo oscuro de alto contraste [3]. En los microscopios modernos se logra el efecto utilizando un inclinador electromagnético, que permite obtener una buena imagen en campo oscuro de muy alta calidad, pudiéndose cambiar de campo oscuro a campo claro con un solo botón.

**2.3. Formación de patrones de difracción.** Por otra parte con el MET se puede obtener un diagrama de difracción de la muestra, lo que aporta una valiosa información sobre la estructura

cristalina de la misma. Esto es posible si se hace incidir el haz de electrones sobre un cristal con un ángulo capaz de satisfacer la *ley de Bragg* para una determinada distancia entre planos atómicos ( $d_{hkl}$ ). Ya que la longitud de onda de los electrones es muy pequeña, ese ángulo también lo es por lo que el haz debe incidir prácticamente paralelo a los planos reticulares.

El diagrama de difracción está formado por los puntos de corte de los haces difractados y transmitido con el plano de la pantalla. Representa, por tanto, la sección de la red recíproca del cristal en el plano normal al haz de electrones (ver Figura 6).

En el modo de operación de difracción los haces difractados por la muestra son focalizados por la lente objetivo sobre su plano focal imagen. Haciendo que la lente intermedia focalice sobre este plano se obtiene sobre la pantalla de observación el diagrama de difracción de electrones, aumentado en un cierto factor variable.

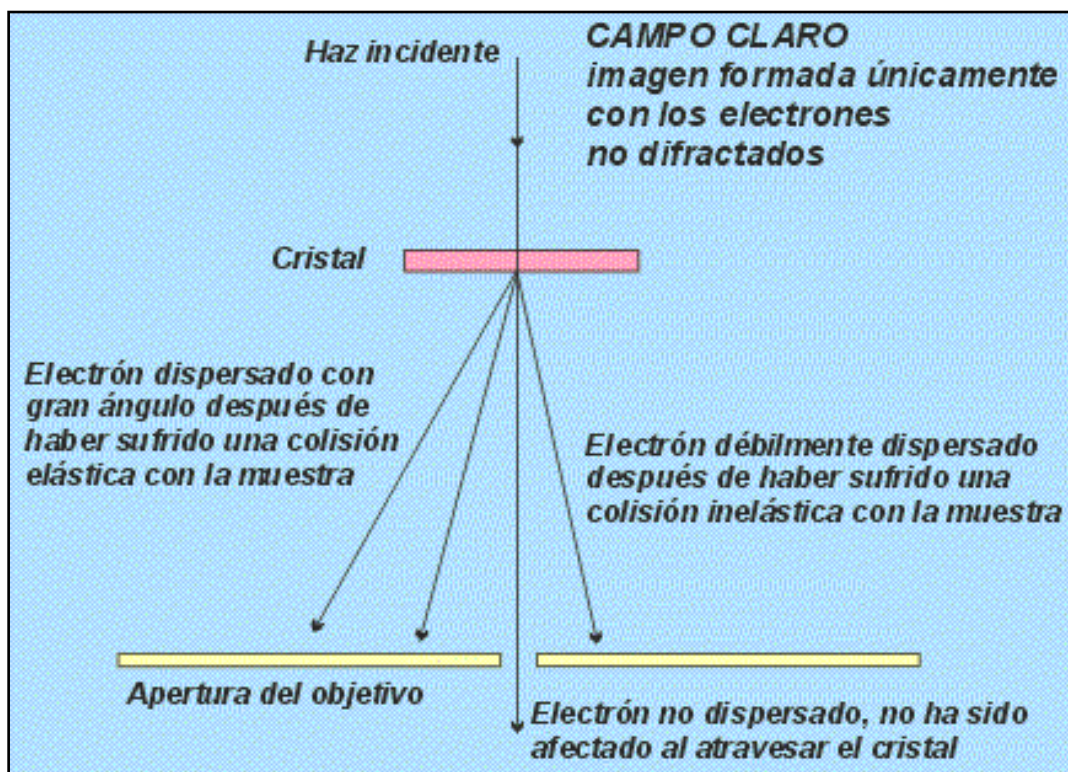


Figura 5. Formación de la Imagen [4].

El microscopio de transmisión del IIBCAUDO cuenta con varios juegos de diafragmas o aperturas, cada uno de ellos con una función determinada. Uno de ellos es la apertura llamada selector de área situada en el plano donde se forma la primera imagen y que permite obtener diagramas de difracción de área seleccionada (“*selected area diffraction patterns*”, SADP). Colocar un diafragma en esta posición de diámetro  $D$  es equivalente a colocar uno de diámetro  $D/M$  sobre la



muestra, donde  $M$  es la magnificación de la primera imagen. Sólo los electrones que han atravesado la zona de la muestra encerrada por la apertura de diámetro  $D/M$  llegarán a la pantalla, tanto para formar la imagen como el diafragma de difracción. El menor de los diafragmas permite seleccionar una zona de muestra de unos  $0,8 \mu\text{m}$  de diámetro. Sobre el plano focal imagen de la lente objetivo se tiene otra serie de aperturas, con diámetros entre  $0,15$  y  $0,03 \text{ mm}$ ; la de menor diámetro permite seleccionar sólo uno de los haces difractados que emergen de la muestra.

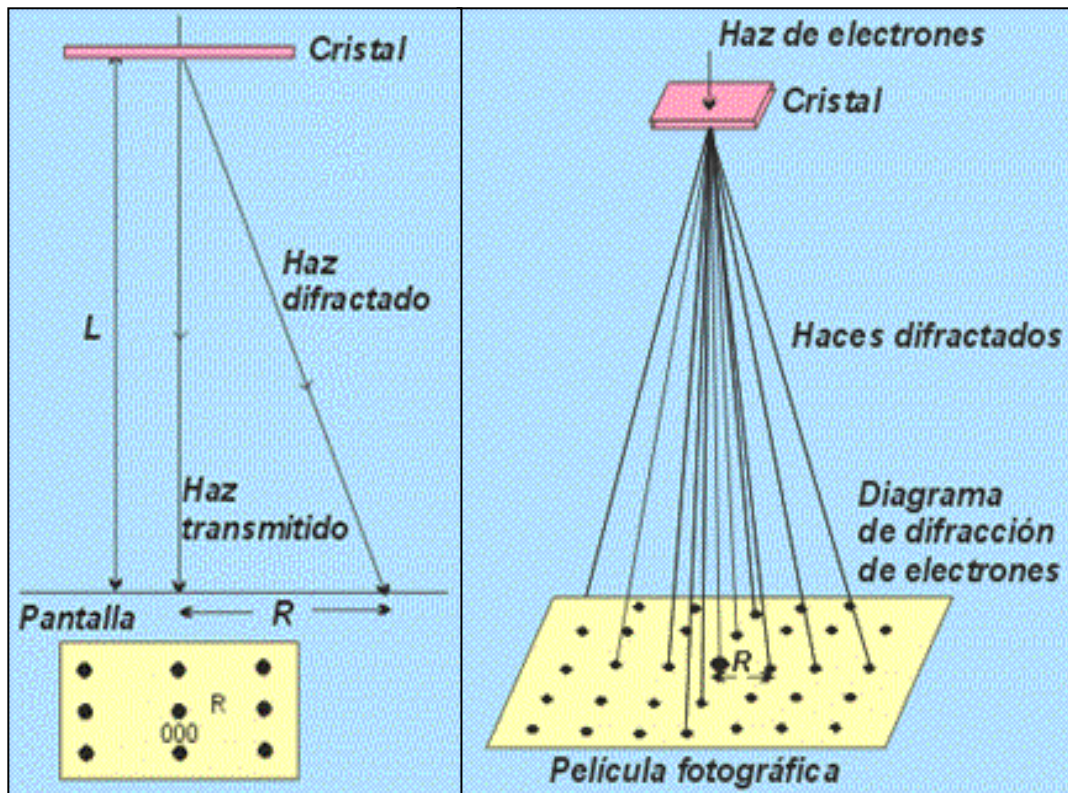


Figura 6. Patrón de difracción de electrones [4].

Estas aperturas intervienen de manera importante, tanto en el modo de observación de *campo claro* donde se selecciona únicamente el haz transmitido (paralelo al eje óptico y perpendicular a la pantalla de observación) como en el modo de *campo oscuro* en el que se selecciona solamente uno de los haces difractados. El equipo permite también la observación en campo oscuro centrado, utilizando para ello unas placas deflectoras que inclinan el haz emergente del sistema de lentes condensadoras antes de atravesar la muestra. La desviación se efectúa de tal modo que el haz difractado a seleccionar quede paralelo al eje óptico, con lo cual se consigue una menor aberración esférica en la imagen de campo oscuro. La resolución del microscopio electrónico depende principalmente del voltaje acelerador y, en segundo término, de la calidad y grado de corrección de aberraciones de las lentes.

**2.4. Película fotográfica para MET.** La película para ME es una película de grano

extremadamente fino sobre una base de poliéster. La película más ampliamente utilizada es la de marca *Kodak* código 4489 (Ver Figura 7). Aunque otra alternativa de alta calidad es manufacturada en Alemania y se le llama la película para microscopio electrónico MACO™ ES. Ambas películas tienen características que las hacen idealmente apropiadas para microscopía electrónica tanto de campo claro como de campo oscuro, así como también para difracción de electrones en área seleccionada. Ambas cuentan con fuertes bases de poliéster que no contienen solventes, y que son altamente resistentes al desgarre [5].



Figura 7. Películas para MET de la Compañía *Kodak* [5].

Las películas fotográficas deben exhibir compatibilidades comparables respecto del UHV (ultra alto vacío) siempre que sean apropiadamente pre-evacuadas antes de ser insertadas en el sistema de vacío del MET. La película *Kodak* 4489 para microscopio electrónico tiene aproximadamente la mitad de la velocidad de la película *Kodak* para imagen electrónica SO-163, pero muestra menos tendencia a formar rizos y tiempos de evacuado más cortos. Existe un consenso general de que la película SO 163 es la preferida por aquellos quienes llevan a cabo trabajo biológico, de polímeros u otros trabajos de baja dosis donde los especímenes sean sensibles al haz y donde sean deseables menores tiempos de exposición. Sin embargo, si se está rutinariamente realizando ampliaciones de 8-10x a partir de negativos, es mejor usar la película 4489.

### 3. La microscopia y los polímeros.

**3.1. Morfología gruesa Vs. Morfología molecular en los polímeros.** Es importante entender los aspectos morfológicos más importantes en los polímeros y la forma como ellos están relacionados con la estructura y los defectos presentes, y en este sentido la microscopía electrónica es una herramienta valiosa que puede ayudar a caracterizar esta relación. En primer lugar es necesario aclarar que en el área de los polímeros, por morfología “gruesa” se entiende las

características que se ven directamente en el microscopio, mientras que la morfología molecular se refiere al arreglo y la disposición que poseen las cadenas de polímero. Cuando se caracteriza un polímero mediante la técnica de microscopía (ya se óptica o electrónica) ambos términos deben ser consistentes y poder establecer su relación ayudar a entender los parámetros que dominan la cristalización en polímeros [6].

Para poder predecir las propiedades en los polímeros semicristalinos (a partir del análisis morfológico, por ejemplo) es necesario entender la naturaleza de las regiones cristalinas y los diversos factores termodinámicos y cinéticos que afectan la cristalización en polímeros. Entendiendo por cristalización el rango de temperaturas en el cual, bajo condiciones adecuadas, se produce la organización de segmentos de las cadenas en disposiciones regulares tridimensionales que constituyen el estado cristalino, lo cual va a generar una estructura morfológica regular [7,8].

Además de la regularidad estructural las condiciones termodinámicas y cinéticas van a gobernar la cristalización (Ver Figura 8). En este sentido factores como la temperatura de cristalización, que define el subenfriamiento, va a propiciar la formación de grandes cristales (a bajos subenfriamientos) o la generación de cristales más pequeños, con una distribución de tamaños de cristales menos homogéneo a grandes subenfriamientos (bajas temperaturas de cristalización). El polietileno por ejemplo con una temperatura de fusión entre 120-130°C requiere al menos de 10°C de subenfriamiento para poder cristalizar [8,9].

Sin embargo es importante reiterar que los polímeros solo pueden cristalizar si las cadenas macromoleculares tienen regularidad estructural. Cuando se habla de regularidad estructural en polímeros vinílicos, se refiere a que los sustituyentes de la cadena se encuentren en forma regular o estereoespecífica. En este sentido, entre los polímeros petroquímicos producidos en Venezuela, se diferencian el Polipropileno (PP) isotáctico que es un polímero semicristalino del Poliestireno (PS) y del Poli(cloruro de vinilo) (PVC), ambos atácticos, y en consecuencia amorfos. Por su parte en los polímeros de condensación, cristalizan cuando son lineales como es el caso de la mayoría de las poliamidas y de los poliésteres [9].

Dentro de las condiciones termodinámicas para que se formen los cristales en los polímeros es importante también considerar la *Historia Térmica*, que se refiere a la forma en que se subenfrió el material, si fue de forma instantánea o lentamente aplicando algún tratamiento térmico programado. Finalmente también hay que discriminar si durante la cristalización estaban presente agentes nucleantes, ya que estos modifican el subenfriamiento y afectan los tamaños cristalinos finales. La cristalización tiene lugar por la formación de núcleos estables y su crecimiento posterior

y la forma como crecen es la base de la discusión termodinámica vs cinética que se mantiene aun hasta nuestros días [7-10].

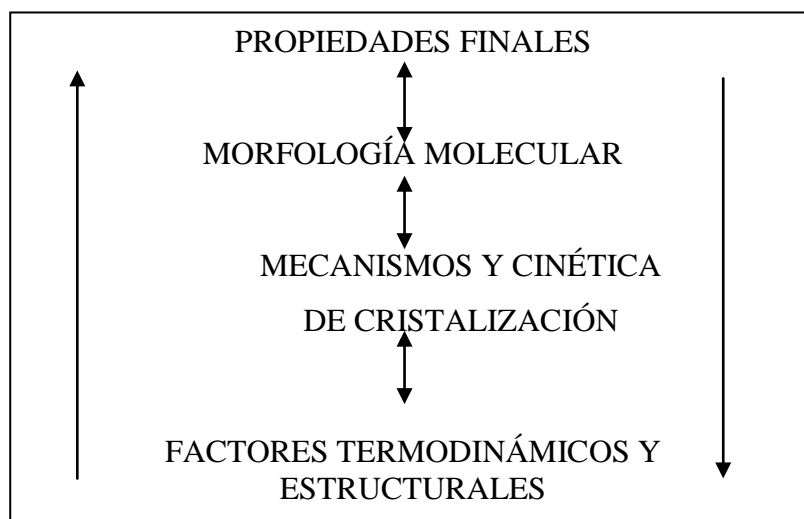


Figura 8. Relación de las propiedades finales con los parámetros termodinámicos y cinéticos[10].

**3.2. Aspectos morfológicos importantes que se analizan por microscopia en las macromoléculas.** Las macromoléculas o cadenas poliméricas pueden existir en diferentes estados, caracterizados por las conformaciones de las cadenas individuales y por la organización de unas respecto a las otras, esto va a definir en orden sucesivo ascendente [10]:

- (a) la Celda Unitaria,
- (b) el Cristalito y, finalmente
- (c) el Orden Supermolecular

En las parafinas, que son sustancias de bajo peso molecular, se ha comprobado que cada cadena molecular cabe en el cristal. Pero al crecer la macromolécula, las cadenas ya no caben en el cristalito. En este sentido el panorama fue clarificado en 1957 cuando tres grupos de investigación, por separado, liderizados por *Keller* en Inglaterra, *Fischer* en Alemania y *Till*, también en Inglaterra, lograron observar cristales aislados de polímeros [6].

Lo más sorprendente en los tres laboratorios fue encontrar que los espesores de los cristalitos estaban en el orden de los 100-200 Å cuando el gran tamaño de las macromoléculas debería generar magnitudes superiores a los 1.000 Å. Se comprobó además que los ejes de las cadenas estaban orientados perpendicularmente al plano basal de las lamelas. Estos resultados originaron entonces que se postulara que la cadena tenía que plegarse para poder formar parte del cristalito [6,10].

No obstante, se postularan diferentes modelos donde las macromoléculas tienen que atravesar el cristalito muchas veces. Pero vale destacar que en cristales obtenidos desde el fundido,

la técnica de difracción de rayos X de ángulo grande reveló la presencia de dos fases: una cristalina y otra desordenada a nivel molecular (amorfa) [8,10].

En este sentido se presenta el siguiente ejemplo donde se distinguen las dos fases en el polietileno antes y después de modificarlos, sus lamelas y los histogramas de sus tamaños, determinados a partir de las micrografías MET.

**3.3. Análisis morfológico del efecto de tratamientos térmicos aplicados al PEAD en el calorímetro diferencial de barrido por MET.** La cristalización del polímero a partir del estado fundido conduce a una morfología lamelar, en la que se tienen dos fases: una cristalina y otra amorfa. El efecto de la temperatura sobre la cristalización de los polímeros semicristalinos es bastante complejo de entender, se requieren de temperaturas altas que le otorguen a las moléculas poliméricas suficiente movilidad para que éstas puedan ordenarse y formar parte de la red cristalina, sin embargo, un aumento excesivo de la temperatura desfavorece eventos de nucleación sobre la superficie del cristal [6-8].

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la velocidad de enfriamiento en la morfología resultante de un polietileno de alta densidad. Los tratamientos térmicos fueron realizados en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) y los estudios de morfología se realizaron utilizando un microscopio electrónico de transmisión.

Se estudió un polietileno de alta densidad (PEAD) con  $M_n = 12.500$  g/mol,  $M_w = 230.000$  g/mol y un contenido de comonomero 1-buteno de 0,7%. Las muestras de partida fueron sometidas a un tratamiento térmico calentando desde temperatura ambiente hasta 160°C en un DSC-7 *Perkin Elmer*, y manteniéndola a esta temperatura por 30 minutos, posteriormente se realizó el enfriamiento a diferentes muestras con velocidades de 5, 10 y 20 grados/min.

Luego se les evaluó la morfología utilizando un microscopio electrónico de transmisión (MET), *Hitachi*, H-600. Para revelar la morfología lamelar se colocaron las muestras en 5 mL de ácido clorosulfónico durante 24 horas, a temperatura ambiente [11-13], se obtuvieron secciones de 100 nm espesor nominal en un ultramicrotomo, *Reichert-Jung*. Finalmente se contrastó con acetato de uranilo al 2% durante 30 minutos, se lavaron con agua destilada y se procedió a su observación en el MET a 100 keV.

Las medidas de los espesores lamelares se realizaron en los negativos fotográficos. El tratamiento isotérmico aplicado en el calorímetro diferencial de barrido y la posterior observación de la morfología lamelar por MET de las muestras estudiadas reveló una definición detallada de la morfología lamelar, debido al enfriamiento lento que se le realizó a las mismas [12-14]. Se apreciaron marcadas diferencias entre la morfología lamelar desarrollada a menores velocidades de



enfriamiento (5°C/min) y la que se desarrolla al enfriar a mayor velocidad (20°C/min). El enfriamiento a 5°C/min generó la formación de 7 poblaciones lamelares cristalinas, siendo la menor de 33 y la mayor de 167 Å, con un porcentaje mayoritario del 34% en 100Å, cuando se enfrió a 10°C/min se generaron 5 poblaciones cristalinas, siendo la menor de 50 y la mayor de 167Å, resaltando la población de 133Å (35%), en comparación al enfriamiento a 20°C/min que originó 6 poblaciones lamelares cristalinas, con la menor población de 33 y la mayor de 133Å, destacando la de 67 Å (41%) (Figuras 9, 10 y 11).

Los resultados obtenidos demuestran que mediante tratamientos térmicos apropiados es posible controlar la distribución lamelar y la población cristalina mayoritaria, la cual viene determinada por la velocidad de enfriamiento [15].

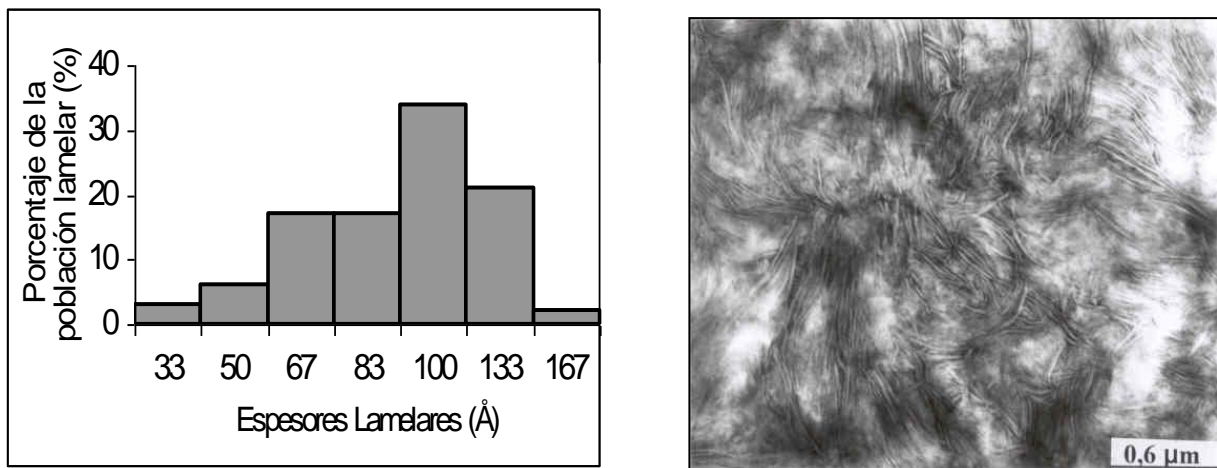


Figura 9. Histograma y micrografía MET de la morfología lamelar del PEAD enfriado a 5°C/min.

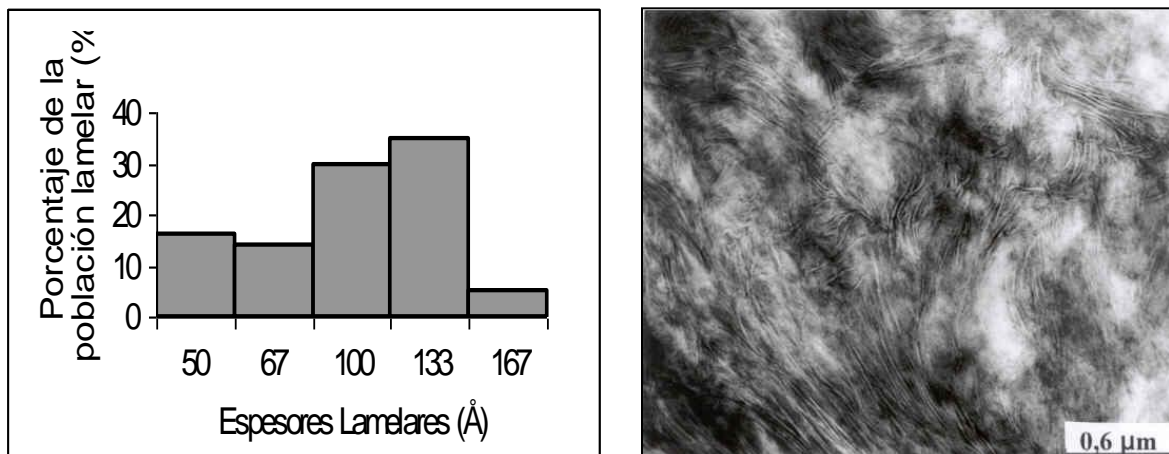


Figura 10. Histograma y micrografía de la morfología lamelar del PEAD enfriado a 10°C/min.

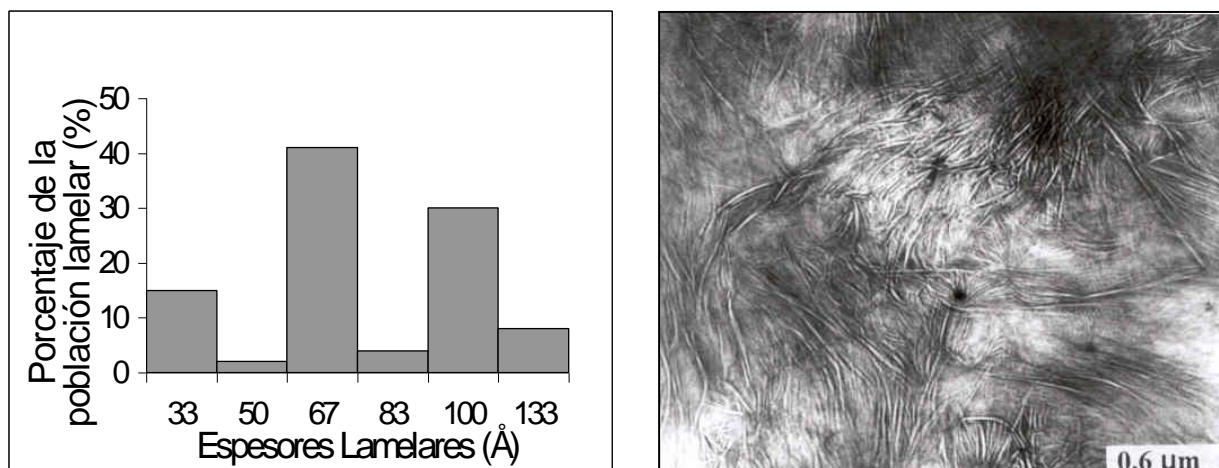


Figura 11. Histograma y micrografía de la morfología lamelar del PEAD enfriado a 20° C/min.

**Agradecimientos.** Al FONACIT, al CI-UDO (N° CI-5-1902-116/03) y a la OPSU-Proyecto POA 15.1/2008 por los recursos otorgados que permiten el financiamiento de los materiales, equipos, servicios y traslados necesarios para hacer estos trabajos.

#### BIBLIOGRAFÍA

1. J. I. Goldstein, D. E. Newbury P. Echlin, D. C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (Plenum, New York, 1981).
2. Radl, E.M. 1988. Historia de las teorías biológicas. Tomo II. Hasta el Siglo XIX. Alianza Universidad. 334 pág.
3. David B. Williams and C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy, 1996
4. <http://www.uned.es/cristamine/mineral/metodos/sem.htm>
5. <http://www.2spi.com.mx/catalog/photo/kdakflm.shtml>
6. Leo Mandelkern "Crystallization and Melting" en "Comprehensive Polymer Science", Volumen 2. Pergamon Press, New York (1989)
7. J. G. Fatou, "Melting of Polyolefins" in "Handbook of Polyolefins", Cap. 9. C. Vasile y R.B.Seymour (Eds.) Dekker Inc (1993)
8. J. G. Fatou, Crystallization Kinetics en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*. Vol. Sup., J. Wiley & Sons, 231-296 (1989).
9. Issa Katime "Química Física Macromolecular" Editorial de La Universidad del País Vasco, Bilbao, (1994)
10. J.G. Fatou en "Ciencia y Tecnología de Materiales Plásticos". I.P.C. (1985). 9-15
11. G. Kanig, *Colloid & Polym. Sci.*, 255 , 1005-1007 (1977)
12. C. C. Puig, M. J. Hill y J. A. Odell, *Polymer* 34, 3402-3407 (1993)
13. C. C. Puig, *Polym. Bull.* 36 , 361-367 (1995)
14. B. Rojas de Gascue, J.L. Prin, D. Guerra, C. Urbina de Navarro. *Journal of Thermal and Calorimetry*, 67: 343-347 (2002).
15. Prin JL, Rojas de Gascue B, Hernández G, Reyes Yaruma y Puig C, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 24 (1), 3-11 (2004).