

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

¿Qué información puede obtenerse de los polímeros utilizando la microscopía electrónica?

Caribay Urbina de Navarro

Centro de Microscopía Electrónica, Facultad de Ciencias, Universidad Central de Venezuela. Caracas, Venezuela. Correo electrónico: curbina@electra.ciens.ucv.ve

1. INTRODUCCIÓN

A través de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía electrónica de transmisión (MET) es posible caracterizar materiales poliméricos. Utilizando microscopía electrónica de barrido podemos determinar, por ejemplo, la forma, tamaño y distribución del tamaño del material lo cual es útil para seguir una cinética de formación, dispersión y compatibilidad de las fases presentes, estudios de degradación, etc. De igual manera, las observaciones de microscopía electrónica de transmisión permiten estudiar procesos de cristalización, co-cristalización y segregación de las diferentes fases de polímeros, miscibilidad de fases, mecanismos de nucleación, etc. Un aspecto de suma importancia es la condición que debe de presentar una muestra para ser observada mediante la microscopía electrónica. En el caso de la microscopía electrónica de transmisión la muestra debe de tener como principales características: espesor igual o menor a los 100 nm, contraste y estabilidad al haz de electrones [1-3] haciéndose a veces un proceso tedioso la preparación de la misma cuando ésta es un polímero [1]. Para su observación mediante MEB convencional la muestra debe de tener como principal propiedad la de ser conductora [1, 2].

2. PARTE EXPERIMENTAL

Existen diferentes técnicas de preparación que nos permiten obtener una muestra con las características apropiadas para su estudio por microscopía electrónica, las mismas involucran el uso de sustancias tóxicas que además pueden causar cambios químicos y por ende, cambios morfológicos en los polímeros a estudiar. Las razones anteriores así como el largo tiempo que debemos emplear para obtener una buena muestra hacen que el investigador muchas veces desista de utilizar la microscopía electrónica de transmisión en sus estudios de caracterización.

De los posibles métodos de preparación de materiales poliméricos para su observación

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

mediante esta técnica de microscopía electrónica, se describirán tres de los más utilizados en nuestro laboratorio.

a) *Técnica de teñido con RuO₄*: ésta consiste en el teñido selectivo con RuO₄ (o con OsO₄) de las zonas amorfas del polímero el cual se incorpora en las insaturaciones de las cadenas poliméricas y de esta manera se consigue aumentar el contraste que tendrá la muestra en el microscopía electrónica de transmisión al mismo tiempo que se consigue el entrecruzamiento de los enlaces lo que aumenta la estabilidad de la muestra frente al haz de electrones [4, 5]. Entre los parámetros que deben variarse para realizar la tinción, están el tiempo y la temperatura los cuales deben ser determinados para cada muestra. Una vez que se alcanza el tiempo óptimo de teñido se procede a la obtención de cortes finos de un espesor del orden de los cientos de nm en un ultramicrotomo [6, 7]. Los cortes resultantes son apropiados para su observación por microscopía electrónica de transmisión. La tinción con tetróxido de rutenio ha sido aplicada con éxito a los polietilenos saturados e insaturados que contienen grupos éter, alcoholes o amidas [3, 4].

b) *Técnica de clorosulfonación*: Desarrollada por Kanig para polietilenos lineales y ramificados [8]. El ácido clorosulfónico entrecruza, estabiliza y tiñe el material amorfo en poliolefinas cristalinas de las cuales se puede obtener cortes ultrafinos. Para aumentar el contraste, generalmente es necesario realizar una post-tinción con acetato de uranilo. Es importante señalar que se ha reportado que otras olefinas y poliésteres se disuelven en el ácido en lugar de teñirse [9].

c) *Ataque permangánico en medio ácido*: Esta técnica fue propuesta por Basset para el polietileno lineal y ramificado y consiste en atacar la superficie de la muestra con una solución de KMnO₄, H₂SO₄ y H₃PO₄ a objeto de revelar las zonas ordenadas del polímero [10]. Luego se realiza una réplica de la superficie en la cual se ha revelado la zona cristalina y finalmente ésta se despegar para su posterior observación en el microscopio electrónico de transmisión. En este caso la observación de la muestra se realiza de una manera indirecta

En todos los casos mostrados a continuación, las imágenes de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron trabajando con 100 kV de aceleración. Las muestras se recogieron en rejillas de cobre.

2. Ejemplos de aplicaciones

En el presente trabajo se darán algunos ejemplos de aplicación de la microscopía electrónica en diferentes tipos de polímeros.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

2.1. Copolímeros tribloque. En nuestro grupo interdisciplinario hemos realizado estudios de copolímeros tribloque de poliestireno (PS), polibutadieno (PB) y poli(*e*-caprolactona) (PC) utilizando ténido con OsO₄ en lugar del RuO₄. En este trabajo se varió la composición del copolímero tribloque y las muestras resultantes se observaron por MET con el propósito de establecer el tipo de morfología presente en cada caso [11]. El tipo de imagen obtenida se muestra en la Figura 1 la cual corresponde al copolímero S₅₁B₉C₄₀. En el caso de este material las zonas de color blanco se atribuye a la presencia de la poli(*e*-caprolactona), las zonas grises corresponde al poliestireno y el polibutadieno se ubica en las zonas más oscuras. Lo cual se interpreta como que el OsO₄ no se incorporó en la poli(*e*-caprolactona), se incorporó medianamente en el PS y se incorporó muy bien en las cadenas del polibutadieno.

La Figura 2 pertenece al copolímero S₂₇B₁₅C₅₈, luego de un recocido a 140°C durante 5 y 15 horas, respectivamente. Con base a las imágenes obtenida por microscopía electrónica de transmisión fue posible proponer una morfología tipo cilindro anillo donde la caprolactona es la matriz, el polibutadieno es el anillo y el cilindro corresponde al poliestireno [11].

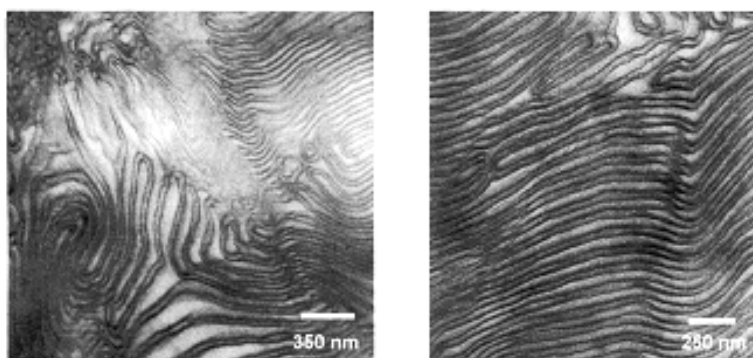


Figura 1. Copolímero S₅₁B₉C₄₀.

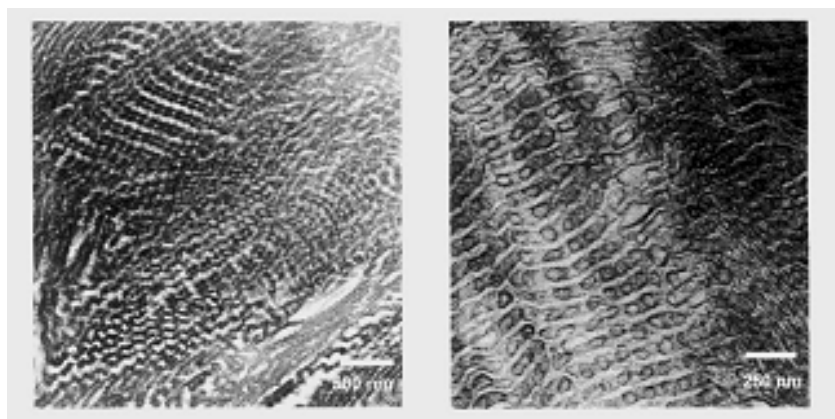


Figura 2. Copolímero S₂₇B₁₅C₅₈.

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

2.2. Polifluoruro de vinilideno (PVDF). El PVDF es un polímero termoplástico semicristalino resistente a ácidos y bases fuertes y a una gran variedad de sustancias químicas corrosivas. Sus buenas propiedades químicas que le confieren características de material inerte hacen que el PVDF sea muy difícil de preparar para los estudios mediante microscopía electrónica de transmisión. En este trabajo se investigaron los posibles factores que causaron la falla de tuberías de polifluoruro de vinilideno en condiciones de servicio mediante diferentes técnicas. A fin de realizar los estudios mediante microscopía electrónica de transmisión las muestras se prepararon por el método de *Vaughan* [12]. En la Figura 3a se muestra una imagen de microscopía electrónica de transmisión de una réplica realizada a la superficie del PVDF de poco uso luego de un tiempo de ataque químico de 72 horas con el reactivo de *Vaughan*. Se puede apreciar claramente una estructura fina en forma de hilos en disposición radial que corresponde a las lamelas que forman el material esferulítico. El tamaño determinado por esta técnica para las esferulitas está alrededor de 5 μm , no se observaron estructuras de menor tamaño. La Figura 3b corresponde a la observación mediante microscopía electrónica de barrido de la muestra fallada durante servicio. En este caso se estudió la superficie del PVDF después de 24 horas de ataque químico con el reactivo de *Vaughan*, se revelaron esferulitas de tamaño entre 5 y 10 μm . Las más pequeñas presentan el centro deteriorado no así las de mayor tamaño. Los estudios mediante microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión permitieron observar la forma radial de las esferulitas tipo α [13, 14].

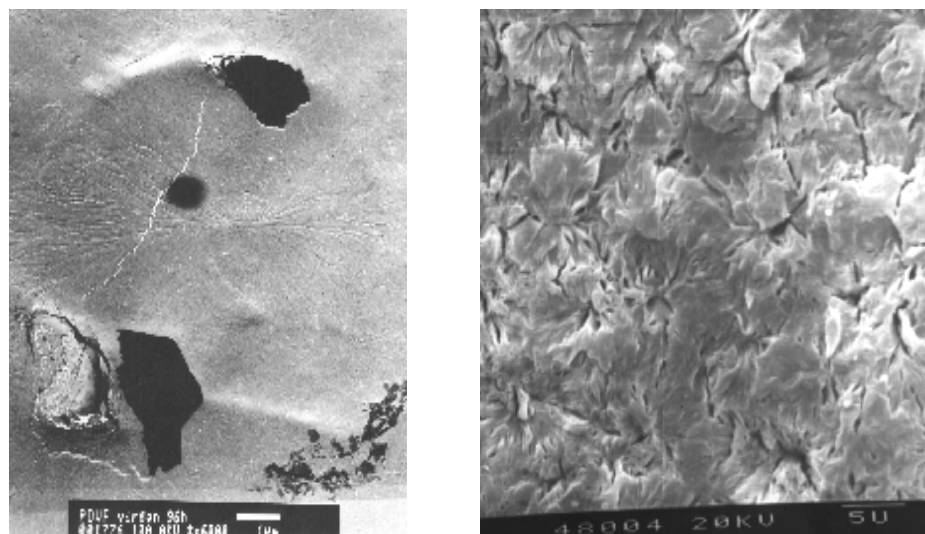


Figura 3. Muestra de polifluoruro de vinilideno (PVDF): a) PVDF (72 h ataque químico y, b) PVDF fallado en servicio (24 h ataque químico).

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

2.3. Polimezclas de PELBD/PEAD. En el estudio del comportamiento del PELBD, PEAD y sus mezclas luego de haber sido sometidos a tratamiento isotérmico por 24 horas a 120, 124, 127 y 129°C, los resultados de DSC sugieren que ocurrió co-cristalización parcial de las mezclas tratadas así como la posible presencia de dos poblaciones cristalinas, una formada durante el tratamiento isotérmico y otra formada durante el enfriamiento brusco posterior al tratamiento isotérmico [15]. Las observaciones por microscopía electrónica de transmisión en muestras teñidas con RuO₄ corroboraron estos resultados mostrando además el incremento de los espesores lamelares con la temperatura de cristalización. En la Figura 4 se muestran algunos resultados obtenidos en este estudio. En este caso, los finos hilos blancos que se observan son las lamelas de los diferentes polímeros presentes en las polimezclas.

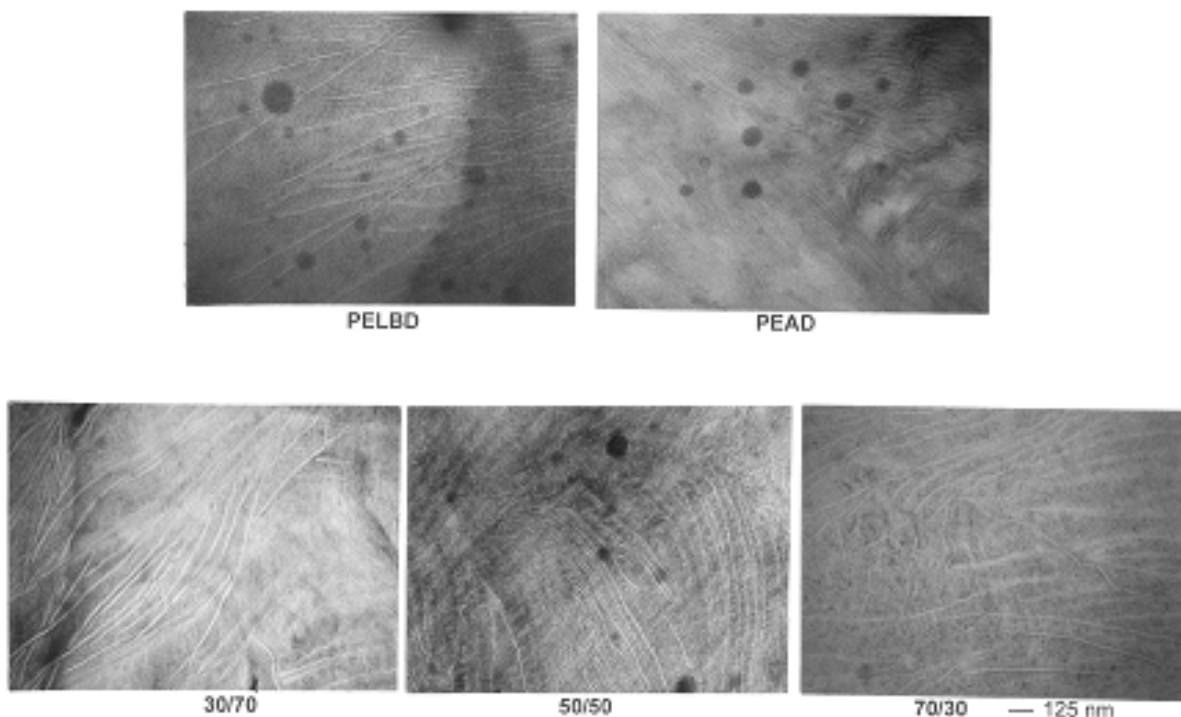


Figura 4. Mezclas de PELBD/PEAD tratadas isotérmicamente a 124°C.

A través de los ejemplos mostrados anteriormente se ha puesto de manifiesto la utilidad de la microscopía electrónica en el área de caracterización de polímeros.

Agradecimientos. Parte de los trabajos presentados se financiaron por el Fondo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación, FONACIT (Venezuela) a través del proyecto LAB.-2001001442. La autora también agradece a los investigadores *Edgar Cañizales*, *Gustavo Gil*, *Nuri Díaz*, *Mercedes Pérez-Obanos*, *Alejandro Muller*, *María Luisa Arnal*,

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

Vittoria Bálsamo, Blanca Rojas de Gáscue y, José Luis Prin, por permitirle compartir sus polímeros.

BIBLIOGRAFÍA

- (1) Urbina de Navarro C “Sample preparation of Polymers for TEM”, “Microscopy & Microanálisis 2003. San Antonio, Texas, USA, Agosto 2003
- (2) Urbina de Navarro C, Trabajo de Ascenso “Preparación de Muestras de Materiales para su Observación por Microscopía Electrónica”. Universidad Central de Venezuela, 2006
- (3) Sawyer L, Grubb D “*Polymer Microscopy*”, Chapman and May, 1987
- (4) Trent JS, Scheinbeim JI, Couchman PR, *Macromolecules*, **16** 589 (1975)
- (5) Montezinos D, Gail Wells B, Burns JL, *J. Polym. Sci.*, **23**, 421 (1985)
- (6) Reid N “*Practical Methods in Electron Microscopy, Ultramicrotomy*”, North- Holland Publishing Company, Amsterdam, 1975
- (7) Reid N, Beesley J “*Practical Methods in Electron Microscopy*”. Volumen 13. “Sectioning and cryosectioning for electron microscopy”, Elsevier, Amsterdam 1991
- (8) Kanig G., *Colloid & Polymer Science*, **261**, 373-374, 1983.
- (9) Hayat MA “Positive Staining for electron microscopy”, van Nostrand Reinhold, Nueva York 1975
- (10) Freedman AM, Basset DC, Vaughan AS, Olley RH, *Polymer*, **27**, 1163 (1986)
- (11) Bálsamo V, Gil G, Urbina de Navarro C, Hamley IW, Von Gyldenfeldt F, *Macromolecules*, **36**, 4515 (2003)
- (12) Vaughan AS, *J. Material Science*, **28**, 1805 (1993)
- (13) Pérez-Obanos M. Tesis de Especialización en evaluación de Materiales e Inspección de Equipos. Facultad de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, 2005.
- (14) Urbina de Navarro C, Pérez-De-Obanos M, Díaz NL, Caballero RA, *Acta Microscópica*, **13(1 y 2)**, 55 (2004) (publicado en 2006)
- (15) Cañizales E. Trabajo Especial de Grado Universidad Central de Venezuela, Facultad de Ciencias, Caracas 1998.