

## DESARROLLO Y CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE MEZCLAS POLIMÉRICAS

María de la Mata<sup>1</sup>, Luisa M. Valencia, Miriam Herrera, Sergio I. Molina<sup>1</sup>

Dto. de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Instituto IMEYMAT, Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz.

El gran potencial de los materiales poliméricos para su implementación en innumerables aplicaciones radica en sus ventajosas propiedades, tales como su ligereza, el consecuente ahorro energético y económico asociado, o su alta flexibilidad/ductilidad; así como en su facilidad de procesado mediante múltiples tecnologías, entre las que destaca la impresión 3D. El gran interés industrial y tecnológico suscitado en torno a los plásticos está impulsando el desarrollo de nuevos materiales basados en matrices de naturaleza polimérica, dotados con propiedades específicas para su óptimo procesado, con nuevas funcionalidades o con eficiencias mejoradas. En este contexto, la obtención de mezclas poliméricas y compuestos basados en plásticos ofrece una estrategia versátil en el diseño de nuevos materiales, donde la distribución, aleación o segregación de las distintas fases tiene un papel clave en las propiedades finales del sistema. Dada la correlación existente entre microestructura y propiedades, la caracterización microestructural es fundamental en la ingeniería y diseño de estos nuevos materiales.

Este proyecto contribuye al desarrollo de mezclas poliméricas basadas en combinaciones binarias de polímeros. Con objeto de identificar las fases presentes en las mezclas y revelar su distribución con la resolución espacial requerida, nuestros estudios se centran en el diseño de metodologías de caracterización microestructural mediante herramientas de microscopía electrónica. En particular, nos basamos en técnicas de microscopía electrónica de transmisión en modo barrido (Scanning Transmission Electron Microscopy, STEM), que nos permiten el análisis directo de las fases poliméricas, sin necesidad de emplear metales pesados para marcar selectivamente una de las fases. Al evitar este

tipo de tinturas, eliminamos posibles interferencias en las medidas derivadas de su presencia, y podemos obtener patrones característicos tanto de los polímeros puros como de las mezclas. Se han seleccionado técnicas cuya resolución espacial y espectral permiten potencialmente el estudio de fases íntimamente relacionadas en dominios sub-nanométricos, así como el análisis de posibles fases emergentes con composiciones intermedias.

Aunque el estado del arte actual de estas técnicas sobrepasa los requerimientos de análisis de nuestro problema para ciertos materiales, existen limitaciones prácticas al implementar las medidas a materiales de naturaleza blanda como los polímeros, que se dañan fácilmente con el haz de electrones irradiante. Por ello, es esencial evaluar el daño inducido y adecuar las condiciones experimentales a los casos de estudio, siendo una parte fundamental de la labor realizada. Trabajando con las precauciones adecuadas, hemos conseguido patrones característicos de múltiples polímeros puros, para su posterior identificación en combinaciones binarias. Otro aspecto a tener en cuenta es el tamaño de los dominios de cada constituyente dentro de las mezclas resultantes, pudiendo originarse tanto grandes microdominios como dominios sub-nanométricos. Esto conlleva que una muestra electrón-transparente, de pocas micras de dimensión lateral, podría estar constituida exclusivamente por una de las fases de la mezcla cuando se combinan polímeros poco afines, siendo necesaria la caracterización mediante técnicas complementarias que permitan analizar mayores volúmenes de muestra. La caracterización en detalle de este tipo de muestras volumétricas (es decir, tridimensionales), puede lograrse, por ejemplo, mediante su seccionado con haces de iones, obteniendo imágenes que se

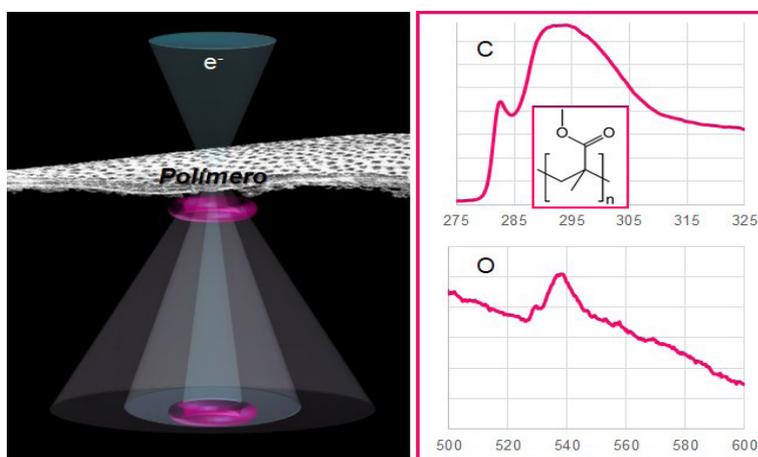


Figura 1. (izda.) Ilustración del haz de electrones,  $e^-$ , incidiendo sobre una muestra de polímero durante un experimento de STEM. (dcha.) Identificación de C y O en una muestra de polímero termoplástico mediante EELS.

Con objeto de identificar las fases presentes en las mezclas y revelar su distribución con la resolución espacial requerida, nuestros estudios se centran en el diseño de metodologías de caracterización microestructural mediante herramientas de microscopía electrónica.

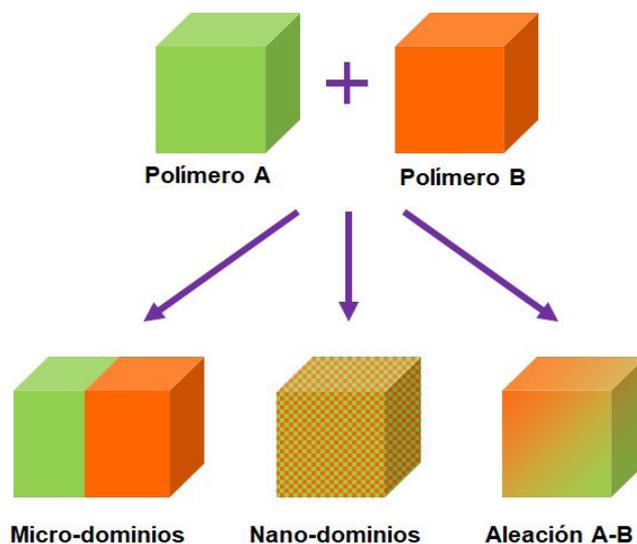


Figura 2. Posibles microestructuras resultantes de la combinación de dos polímeros, A y B

extienden sobre varias micras y ofrecen contraste de fases, o mediante otras técnicas tomográficas, como la tomografía de rayos X. En el caso de mezclas con dominios (sub-)nanométricos y fases aleadas, la clave de su caracterización microestructural reside en determinar las condiciones experimentales adecuadas para la realización de experimentos de STEM, optimizando el compromiso entre señal/ruido y daño inducido para cada material.

En conjunto, este proyecto nos ha permitido desarrollar metodologías de caracterización específicas para el análisis

de materiales compuestos por fases poliméricas. Se han establecido estrategias de caracterización para analizar combinaciones poliméricas en función de los materiales involucrados y el tamaño de los dominios, cubriendo varios grados de miscibilidad, desde micro-segregaciones hasta aleaciones. La implementación de esta metodología basada en técnicas de haces de iones y electrones puede extenderse a distintos sistemas poliméricos y otros materiales conformados por varias fases, ofreciendo una valiosa vía de caracterización estructural adecuada para el diseño de materiales compuestos.



La Dra. María de la Mata se licenció en Química por la Universidad de Oviedo. Tras cursar estudios de Máster en Ciencia y Tecnología de Materiales en la Universidad Autónoma de Barcelona, realiza su tesis doctoral en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC), finalizada en 2015. Posteriormente, ha disfrutado de contratos posdoctorales en el Instituto Catalán de Nanociencia y Nanotecnología (ICN2), en la Universidad de Lund (Suecia) y en la Universidad de Cádiz, donde actualmente es investigadora Juan de la Cierva Incorporación dentro del grupo de investigación Materiales y Nanotecnología para la Innovación (INNANOMAT, TEP946).