

Tesista: María de la Paz Miguel
Ingeniera Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata

Título al que aspira: Doctor en Ciencia de Materiales, UNMdP

Tema: “Difusión y dinámica molecular en interfases poliméricas por Microscopía Raman Confocal”

Director de tesis: Dr. Juan Pablo Tomba

Lugar de Trabajo: División Ciencia e Ingeniería de Polímeros, INTEMA (Facultad de Ingeniería, UNMdP – CONICET)

Fecha de Defensa: 27 de marzo de 2014

Jurados: Dr. Gustavo Torchia (CIOP y Universidad Nacional de Quilmes)
Dr. Marcelo Failla (PLAPIQUI y Universidad Nacional del Sur)
Dra. Norma Marcovich (Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de Mar del Plata)

Resumen

Esta tesis se desarrolla en dos partes: la primera parte aborda la investigación de la técnica de seccionado óptico en profundidad por Microscopía Raman Confocal (MRC) en todas sus variantes metodológicas. La segunda se centra en el estudio de difusión de polímeros en sistemas binarios y ternarios que difieren en estado físico y estructura química a través de la aplicación de dicha metodología, con énfasis en la caracterización de estructura, cinética y mecanismos de desarrollo de las interfases generadas.

El seccionado óptico en profundidad o *depth profiling* (DP) se ha utilizado a lo largo del desarrollo de esta tesis primordialmente para investigar perfiles de composición química. Se ha caracterizado la resolución espacial de la técnica en distintas condiciones de medición. Se ha diseñado un experimento que ha posibilitado por primera vez la determinación experimental de la función de ensanchamiento o *point spread function* (PSF) en función de la profundidad de enfoque y varias condiciones operativas típicas. Se han utilizado modelos numéricos para interpretar estos datos y comprender los fenómenos ópticos que determinan la función PSF. Finalmente, a través del estudio de la estructura de sistemas modelo multicapa, se evaluó el impacto que tiene la forma de la función PSF sobre la respuesta del equipo, para las distintas variantes de DP.

La técnica desarrollada se aplicó al estudio de la difusión que se produce entre dos capas poliméricas con distinto estado físico (sólido-líquido) y que presenta como característica distintiva cambios marcados de movilidad molecular durante la difusión. La técnica permitió medir en forma directa los perfiles de interfase generados en función de tiempo y temperatura. Como marco de análisis, se consideraron mecanismos de difusión de moléculas pequeñas en polímeros y difusión de polímeros en régimen concentrado. En el sistema binario, se observó que la forma de perfiles es asimétrica y que la interfase se desplaza hacia el componente de mayor temperatura de transición vítrea de acuerdo a un mecanismo Fickeano. Se incorporó a este sistema base, un tercer componente que hace las veces de plastificante y que se encuentra inicialmente confinado en una de las fases. En el sistema ternario se observó que a medida que transcurría el tiempo el sistema presentaba una estructura de fase compleja con dos frentes que avanzan en sentidos opuestos, debido a la diferente movilidad de las especies. Se utilizaron modelos de difusión para sistemas ternarios que ayudaron a interpretar la estructura de interfase generada.

Summary

This thesis is developed in two parts: the first part involves the investigation of optical sectioning by Confocal Raman Microscopy depth (MRC) in all its methodological variations. The second part focuses on the study of polymer diffusion in binary and ternary systems that differ in physical and chemical structure through the application of this methodology, with emphasis on the characterization of structure, kinetics and mechanisms of development of the interphases.

The optical sectioning or depth profiling (DP) has been primarily used in this thesis to investigate chemical composition profiles. We have characterized the spatial resolution of the technique in different measurement conditions. We have designed an experiment which has been made possible for the first time made possible the experimental and direct determination of the point spread function (PSF) as a function of depth of focus, for several typical operating conditions. Numerical models have been used to interpret the data and to understand how optical artifacts influence on PSF. Finally, the way the shape of the PSF operates on the instrumental response in DP experiments was evaluated through the study of the structure in multilayered model systems.

The developed technique was applied to the study of diffusion between two polymer layers at different physical state (solid -liquid), systems that show as a distinctive feature dramatic changes of molecular mobility throughout the diffusion path. The technique allowed the direct measurement of the evolution of interface profiles with time and temperature. As a framework for analysis, we considered diffusion mechanisms spanning from those of small molecules in polymers to polymer interdiffusion in concentrated regime. In the binary system, an asymmetric shape of profiles and the movement of the interface towards the component with the highest glass transition temperature according to a Fickian mechanism were observed in experiments. A third component was incorporated to the base system, which is thought to play a role of plasticizer, initially confined in one of the layers. In the ternary system the development of a complex structure with two diffusion fronts moving in opposite directions was ascribed to the different mobility of the species. We used diffusion models for ternary systems that helped to interpret the generated interface structure.