

Investigación

Micromecánica de deformación de fibras de polietileno usando espectroscopía Raman

P.I. González-Chi*¹ y R. J. Young²

¹ Centro de Investigación Científica de Yucatán, Calle 43, No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, Mérida 97200, Yucatán, México. E-mail:ivan@cicy.mx

² Manchester Materials Science Centre. University of Manchester/UMIST. Grosvenor Street, Manchester, M1 7HS, UK

Recibido el 25 de octubre del 2001; aceptado 26 de febrero del 2002

Resumen. La micromecánica de deformación en fibras de ingeniería de polietileno fue estudiada con espectroscopía Raman. Se observó el desplazamiento de la banda 1129 cm^{-1} respecto a la deformación o el esfuerzo aplicados a tensión; esta banda corresponde al estiramiento simétrico del enlace C-C de la cadena principal del polietileno. Así mismo, el comportamiento de la fibra a compresión fue estudiado por flexión a cuatro puntos. La banda Raman 1129 cm^{-1} se desplazó en forma lineal tanto a tensión como a compresión hasta la falla. La exactitud de las lecturas fue valorada estudiando la relajación de la fibra y su efecto sobre el desplazamiento de la banda Raman así como la variabilidad de la señal Raman a lo largo de la fibra.

Palabras clave: Espectroscopía Raman, análisis micromecánico, fibra de polietileno.

Abstract. Raman spectroscopy was used to follow the micromechanics of deformation for single filaments of High Performance Gelspun Polyethylene Fibres. The shift of the 1129 cm^{-1} Raman band corresponding to the symmetric C-C stretching mode of polyethylene was followed in tension as a function of the applied stress or strain. The compressive behaviour of the fibre was also studied using Four-point Bend geometry. The 1129 cm^{-1} Raman band shifted in a linear fashion, both in tension and in compression until failure. The accuracy of the results was assessed by studying the effect of fibre relaxation on the Raman band shifting and also by measuring the variability of Raman signal along the fibre.

Keywords: Raman spectroscopy, micromechanical analysis, polyethylene fibres.

Introducción

La espectroscopía Raman se basa en la detección de la radiación electromagnética difractada inelásticamente, originada por la interacción de las moléculas de un material con una radiación monocromática. Este fenómeno fue reportado por primera vez en 1928 por C.V. Raman en la India, sin embargo, solo en los últimos años ha encontrado una gran aplicabilidad.

Cuando un haz de radiación electromagnética interactúa con un material, la radiación puede ser transmitida, absorbida o difractada. Un cuerpo transparente transmitirá toda la radiación sin cambiar la frecuencia del haz. La absorción de radiación electromagnética depende principalmente de la naturaleza vibracional de las moléculas del cuerpo receptor y de la frecuencia de la radiación incidente. A temperatura ambiente, las moléculas vibran permanentemente y, si su frecuencia corresponde a la frecuencia de la radiación, la absorción tiene lugar, lo cual cambia los modos vibracionales de las moléculas e incrementa su energía [1]. Este es el principio básico para espectroscopía infrarroja.

Un material es capaz de difractar radiación en tres diferentes procesos: El campo eléctrico oscilante de la radiación incidente induce un dipolo en las moléculas del material. Dicho dipolo oscila a la frecuencia de la radiación y cuya amplitud es controlada por la frecuencia de la vibración de las moléculas, lo que conduce a la emisión de radiación. La mayor parte de la radiación incidente es difractada elásticamente

(radiación Raleigh) de tal forma que su frecuencia no cambia [2]. Una pequeña fracción de la radiación incidente es difractada inelásticamente; ésta corresponde al efecto Raman que se produce por el intercambio de energía entre una molécula y los fotones de la radiación incidente. La frecuencia de esta pequeña fracción se encuentra desplazada respecto a la de la radiación incidente en una cantidad equivalente a la frecuencia de vibración de las moléculas.

La dispersión Raman de frecuencia menor a la de la incidente es conocida como la radiación Stokes, y corresponde a la transición de las moléculas a niveles altos de energía. La dispersión Raman de frecuencia mayor a la de la incidente es conocida como la radiación anti-Stokes, y corresponde a la transición de las moléculas a niveles bajos de energía [3]. La cantidad de energía ganada o perdida por los fotones (o desplazamiento en la frecuencia respecto a la radiación incidente) depende del estado rotacional y vibracional específico de cada molécula, el cual, a su vez, depende de la composición y tipos de enlaces presentes en ella.

Uno de los problemas más importantes en espectroscopía Raman es la fluorescencia, la cual se presenta cuando una molécula excitada electrónicamente cae espontáneamente a menores niveles de energía, emitiendo una fuerte radiación que puede sobrepasar la señal Raman. Este fenómeno puede ser intrínseco de la muestra o producida por sobre-exposición al láser, el cual puede quemar el material o las impurezas que este pueda contener. Existen varias formas de solucionar este

problema: usar diferentes frecuencias de excitación, usar pulsos o utilizar láseres de alta potencia de cercano infrarrojo como Nd:Yag

Las grandes ventajas que esta técnica posee son: No requiere preparación de muestra, lo que permite probar piezas reales (a diferencia de la espectroscopia de infrarrojo). Se puede utilizar agua como disolvente, posee una alta sensibilidad a vibraciones de elementos poco pesados como carbono, lo que la hace ideal para estudiar la cadena principal de polímeros. Se puede usar básicamente cualquier tipo de fuente, desde UV hasta IR dependiendo del tipo de material. Se pueden tomar espectros a frecuencias menores de 400 cm^{-1} y la técnica es de naturaleza no destructiva.

La espectroscopia Raman ha evolucionado rápidamente en los últimos años hasta convertirse en una técnica sencilla y accesible. Hoy en día es una importante técnica analítica para identificar la composición y estructura de materiales y está siendo rápidamente adoptada por la industria como un medio para determinar la calidad y consistencia de materiales no-metálicos. Muchos fueron los problemas que en el pasado impidieron que esta técnica fuera una herramienta de análisis accesible, ya que los equipos eran caros, se requerían largos tiempos de exposición y la adquisición y el procesamiento de datos no eran simples. Tres fueron los avances tecnológicos que invirtieron esta situación: El láser, las cámaras tipo CCD y los filtros y gradillas holográficas.

Un espectrofotómetro moderno de micro-Raman consiste de las siguientes partes:

- a) *Láser*. Esta es la fuente para iluminar la muestra. Es considerado como la fuente ideal para Raman, ya que el espectro, por su débil naturaleza, requiere de una radiación incidente muy fuerte. Provee un haz continuo de radiación monocromática a una frecuencia conocida y estable con una intensidad típica para Raman en el intervalo visible de 30 mW. Cualquier tipo de láser puede utilizarse, sin embargo los He-Ne (632.8 nm) y de Ar (488 y 514.5 nm) son muy populares por su bajo costo, mínimo mantenimiento, compactos, de fácil manejo, estables y enfriados por aire.
- b) *Monocromador*. Su finalidad es separar la radiación incidente de la radiación Raman y analizarla. Los primeros monocromadores eran dispersivos basados en un doble monocromador de larga distancia focal o en un triple monocromador de distancia focal corta. Actualmente se usa un filtro holográfico que evita la entrada de la radiación con la misma frecuencia que la del haz incidente y transmite el haz filtrado a una gradilla holográfica que separa la radiación Raman en sus distintas frecuencias en una forma eficiente y rápida.
- c) *Cámara CCD*. Este tipo de cámara ("Charge Couple Device") es capaz de medir el más débil de los espectros Raman. Es muy sensible y no puede ser sobresaturada. En un principio un fotomultiplicador fue utilizado para convertir la señal luminosa en eléctrica; sin embargo, poseía varias

desventajas: Baja sensibilidad, alto ruido y largos tiempos de exposición [4]. Un CCD es un arreglo óptico que se basa en la acumulación de pixeles cargados fotogenerados [5]. Inicialmente, estas cámaras eran enfriadas con nitrógeno líquido, ya que para mantener una relación ruido / señal baja requerían de una operación a muy baja temperatura. Las versiones modernas son enfriadas dieléctricamente y han conducido a la construcción de sistemas de alta resolución, bajo costo, alta eficiencia y fácil uso.

- d) *Microscopio*. Este provee del medio adecuado para manipular y observar la muestra y para enfocar el láser sobre la superficie de ésta en una área muy pequeña, permitiendo la colección de espectros aún en piezas de dimensiones reducidas. El microscopio es utilizado además para coleccionar la radiación Raman y dirigirla hacia el monocromador y el CCD.
- e) *Computadora*. Colecciona, procesa y almacena las imágenes de la muestra y la información espectral obtenida por el CCD. Además controla el monocromador y analiza el espectro Raman.
- f) *Video*. Los espectrofotómetros modernos poseen una cámara de video que muestra la imagen magnificada de la zona del espécimen enfocada por el microscopio, de donde se tomará el espectro. Permite, además, el exacto enfoque del láser sobre la muestra sin que el operador corra riesgo de sobreexposición a la radiación.

Muchos han sido los materiales estudiados por espectroscopia Raman; sin embargo, existe un gran interés en los materiales conocidos como "High Performance". Este término en inglés ha sido aplicado a materiales que presentan propiedades extraordinarias; en el caso de fibras, este término se refiere a fibras ligeras con muy alta resistencia mecánica. Las fibras de polietileno (PE) preparadas por el método "Gel-spun" son consideradas como las más fuertes fibras sintéticas hechas por el hombre [6]: Son 10 veces más fuertes que el acero, pero tan ligeras que flotan en el agua. La misma naturaleza proporcionó el modelo perfecto que condujo al diseño de este tipo de fibra, el diamante: Un alto contenido de enlaces C-C de alta resistencia es lo que le confiere a la gema su reconocida dureza. Como el diamante, la cadena principal de las moléculas de PE está formada por enlaces C-C, que en la fibra se encuentran alineados en la dirección axial de la fibra.

La espectroscopia Raman ha probado ser una buena técnica para estudiar la deformación de fibras de ingeniería, las bandas Raman correspondientes a los enlaces C-C se desplazan linealmente respecto a la carga o la deformación aplicadas. Esta relación ha sido aprovechada para el estudio micro-mecánico de materiales compuestos, ya que la carga o la deformación transferida a una fibra usada como refuerzo, puede ser directamente medida de su espectro Raman [7, 8, 9, 10, 11, 12, 13]. En el caso de las fibras de PE, es posible obtener espectros Raman bien definidos [8, 12, 13, 14]; sin embargo,

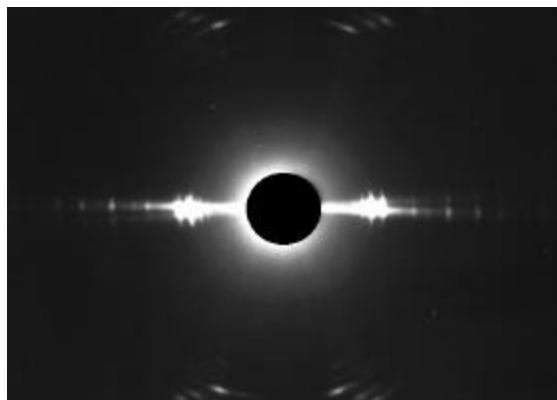


Fig. 1. Patrón de difracción de rayos X de ángulo amplio para Spectra 1000 (US).

la intensidad y el desplazamiento de sus bandas son relativamente bajos en comparación con otros materiales como Kevlar o polidiacetilenos, en los cuales la intensidad de sus bandas Raman se incrementa por resonancia y sus desplazamientos son fuertes [14, 15]. El estudio de la deformación molecular de fibras “Gel-spun” de PE usando espectroscopía Raman [7, 8, 13] demostró que las bandas correspondientes a las vibraciones simétrica (1129 cm^{-1}) y antisimétrica (1060 cm^{-1}) del enlace C-C muestran una distribución bimodal cuando son deformadas. Este comportamiento se debe a la presencia de dos tipos de cristales en la estructura de la fibra; uno de los cuales, no se encuentra eficientemente orientado con el esfuerzo aplicado y en consecuencia su acoplamiento con éste es pobre. Por lo tanto el desplazamiento de banda es menor [8, 10, 16]. Este comportamiento no es notorio a bajos niveles de carga o deformación, ya que ambas bandas están muy cerca una de la otra; la separación se hace más notoria a altos niveles de deformación. La principal inconveniencia de este fenómeno se presenta cuando se ajustan las bandas para determinar su posición. Normalmente se usan ajustes gaussianos o lorencianos, los cuales son funciones simétricas. Se ha encon-

trado que la separación de bandas es particularmente notoria a niveles de deformación superiores a 1.5 %, lo cual conduce, en un principio, a una banda asimétrica que posteriormente se transforma en dos picos bien definidos [20, 25].

En el presente estudio, monofilamentos de PE fueron deformados a tensión a diferentes niveles de carga o deformación y simultáneamente se observó el desplazamiento de la banda a 1129 cm^{-1} . Las fibras fueron deformadas también usando una geometría de flexión a cuatro puntos, lo que nos permitió someter la fibra tanto a tensión como a compresión. Finalmente, la exactitud de las lecturas en la fibra fue estudiada mediante el efecto de la relajación sobre el desplazamiento de la banda Raman, así como la variabilidad de la banda a 1129 cm^{-1} a lo largo de la fibra bajo diferentes niveles de deformación.

Parte experimental

La fibra. Dos diferentes grados comerciales de fibras fueron proporcionados por la empresa Allied-Signal, Petersburg, USA: Spectra 1000 (US) y Spectra 1000 con tratamiento plasma (TS)—El tipo exacto de tratamiento superficial es un secreto industrial. El diámetro de la fibra fue de $34.2 \pm 7.4\text{ }\mu\text{m}$ para US y de $32.4 \pm 5.4\text{ }\mu\text{m}$ para TS. El productor describe estas fibras como materiales con un módulo elástico de 170 GPa, una resistencia de 3 GPa y una máxima elongación de 2.7 % (a una velocidad de deformación de 0.02 s^{-1}) [6]. La orientación molecular de estas fibras puede ser observada en la Fig. 1, la cual corresponde a los patrones de difracción de rayos X de ángulo amplio para US (TS presentó el mismo comportamiento). Los patrones ecuatoriales agudos y la presencia de una capa de líneas meridionales indican que los cristales están bien orientados a lo largo del eje principal de la fibra [8].

La Fig. 2 muestra los termogramas de las fibras US y TS, medidos por calorimetría diferencial de barrido (DSC). La fusión de la fibra de PE tipo “Gel-spun” presenta picos endotérmicos múltiples que se atribuyen a la existencia de cristales con dos componentes morfológicamente diferentes [18]. El pico inicial de fundido es causado por la fusión de cristales ortorrómbicos no constreñidos, el segundo pico se debe a la transición de ortorrómbico a hexagonal. Algunas veces se presenta un tercer pico, el cual se puede separar en varios picos menores que se deben a la fusión de la fase hexagonal [19]. El punto de fusión (T_m) y la entalpía de fusión (ΔH) de US fue $146.9 \pm 1.3\text{ }^\circ\text{C}$ y $250.9 \pm 14.6\text{ J/g}$, respectivamente. Para TS, $T_m = 147.4 \pm 0.8\text{ }^\circ\text{C}$ y $\Delta H = 234.8 \pm 13.3\text{ J/g}$. El grado de cristalinidad de la fibra (x_c) puede ser calculado dividiendo ΔH entre la entalpía de fusión de muestra 100 % cristalina; este valor ha sido reportado como 295.5 J/g [20]. Para US, $x_c = 84.9 \pm 4.9\%$, y para TS, $79.5 \pm 0.4\%$.

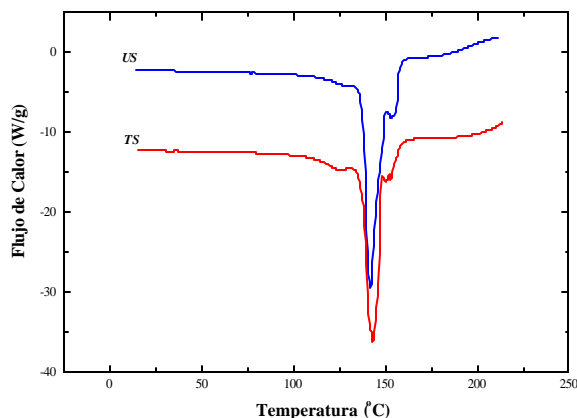


Fig. 2. Termograma por calorimetría diferencial de barrido (DSC): 10 mg de muestra con rampa de calentamiento de $10^\circ / \text{min}$. Fibras de polietileno Spectra 1000, sin (US) y con (TS) con tratamiento plasma.

Espectrofotómetro Raman. El espectrofotómetro Raman utilizado en el presente trabajo fue un Micro-espectrofotómetro Renishaw 1000 [21] equipado con un láser He-Ne (633 nm)

de 30 mW de Spectra-Physics. El poder del láser en la superficie de la muestra pudo ser controlado en un intervalo de 0.1-10 mW usando un filtro de atenuación. En el caso de las fibras de PE, se usó una intensidad de aproximadamente 1.4 mW. El espectrofotómetro estaba equipado con un microscopio Olympus BH2 con objetivos de 20× y 50×. La principal característica del sistema Renishaw se basa en que el microscopio puede ser operado como un sistema confocal [22] lo que permite que el láser pueda ser enfocado de forma precisa a diferentes niveles de profundidad en la muestra en la forma de una pequeña elipse de 2×1 mm (ejes principales) con 2 mm de penetración (objetivo de 50×). El monocromador es una rejilla de difracción simple con una resolución espectral de 1 cm^{-1} . La intensidad de las bandas Raman en materiales con un alto grado de orientación molecular es muy sensible a la dirección de polarización del láser; esto ocurre con las fibras de ingeniería de PE y por ello, el instrumento está equipado con un lente polarizador paralelo a la dirección axial de la fibra. Finalmente, un detector multicanal tipo CCD ("Charge-coupled device") enfriado por aire, fue utilizado para el conteo de fotones y registro de los espectros. La gran ventaja del sistema Renishaw es su alta sensibilidad. Sin embargo, el poder del láser, su alineamiento, el ajuste de las aperturas y el área del CCD, necesitan un control adecuado para obtener buenos resultados.

Procedimiento experimental

Desplazamiento de bandas inducido por el aumento en la deformación. El desplazamiento de la banda Raman a 1129 cm^{-1} (ν) fue estudiado como función de la deformación (ϵ) de la fibra PE en aire para determinar el cociente $d\nu / d\epsilon$, conocido como el Factor de Sensibilidad Raman a la deformación aplicada.

Los especímenes fueron preparados según el procedimiento antes descrito. Las fibras montadas en los marcos de papel fueron pegadas por los extremos con adhesivo cianoacrilico a un marco de carga controlado por un micrómetro (Fig. 3). El marco de carga fue colocado en la plataforma del microscopio Raman y ambas orillas del marco de papel fueron cortadas. La fibra fue ligeramente extendida, y un punto en su parte central fue enfocado, de donde se tomó un espectro con 4 s de exposición. El paso siguiente fue deformar la fibra a intervalos de 0.02 % usando el micrómetro. Después de cada deformación se dieron 30 s para permitir que la fibra se relajara. Se enfocó otro punto en el centro de la fibra y se tomó un segundo espectro de 4 s. Este procedimiento se repitió hasta alcanzar 1.5 % de deformación en la fibra.

Desplazamiento de bandas inducido por un aumento en el esfuerzo. El desplazamiento de la banda Raman a 1129 cm^{-1} (ν) fue estudiado como función del esfuerzo (σ) aplicado a la fibra PE en aire para determinar $d\nu / d\sigma$, conocido como el Factor de Sensibilidad Raman al esfuerzo aplicado.

Filamentos individuales de la fibra fueron enrollados y pegados a los extremos de marcos rectangulares de papel de

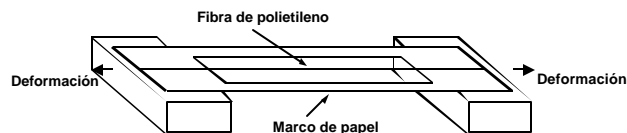


Fig. 3. Deformación de un filamento de PE.

100 mm de largo, utilizando una resina epóxica (Ciba-Geigy 5052). Las muestras fueron almacenadas y probadas en un cuarto con atmósfera controlada ($23 \text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $50 \% \pm 2 \%$ de humedad relativa) al menos una semana después de pegadas para asegurarse que la resina había curado completamente.

La fibra enmarcada (100 mm de longitud de prueba) fue sujeta a un marco de carga controlado por pesos muertos. Uno de los extremos de este marco de carga poseía una plataforma en donde pequeños pesos eran depositados. El extremo opuesto del marco poseía una celda de carga de 1 N (Fig. 3). El marco de carga con la fibra se colocó en la plataforma del microscopio Raman. El marco de papel fue cortado por ambos lados, se enfocó un punto en el centro de la fibra fue enfocado y se tomó un espectro de 4 s de exposición.

Un peso de 2 g fue colocado en la plataforma del marco de carga; 15 s después, la señal de la celda de carga se estabilizó y se registró su lectura (este tiempo fue necesario para permitir que la fibra reaccionara al esfuerzo aplicado). Se enfocó la fibra y se tomó un nuevo espectro de 4 s. Este procedimiento fue repetido sistemáticamente a intervalos de 2 g hasta un máximo de 48 g.

Flexión a cuatro puntos. El método de flexión a cuatro puntos fue utilizado para estudiar la distribución de esfuerzos en una fibra deformada tanto a tensión como a compresión. Una viga, al ser flexionada a cuatro puntos, su parte central sufre simultáneamente 2 tipos de deformación en su dirección axial: una cara está sometida a tensión y la opuesta a compresión. De esta forma, una fibra situada longitudinalmente en una de las caras de la viga estará sometida a la deformación correspondiente.

Una fibra continua fue ocluida en la superficie de una de las caras de una barra de poli(acrilato de metilo) (PMMA) de $84 \times 1.2 \times 60$ mm. Para ello una solución diluida de este mismo material fue evaporada en la superficie de la barra para formar una película de tal forma que la fibra fue cubierta completamente. Se tomaron espectros de 5s de exposición en el centro de una fibra adherida, sometiendo esta cara de la barra a tensión; de la misma forma, se tomaron espectros del centro de una fibra adherida a la cara de la barra sometida a compresión. Una pequeña galga extensométrica fue pegada a la barra con adhesivo cianoacrilico y utilizada para controlar la deformación aplicada a la barra a intervalos de aproximadamente 0.01 % (Fig. 4).

Relajación de la fibra. El cambio de posición de la banda a Raman 1129 cm^{-1} en la fibra de PE fue estudiado como fun-

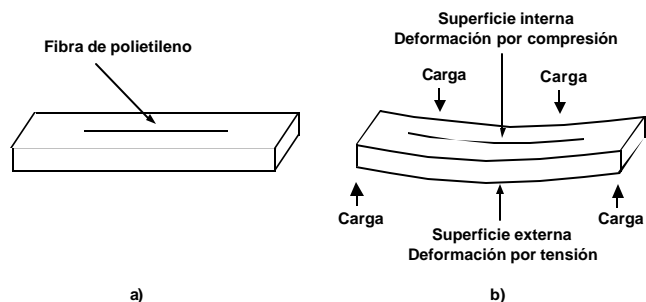


Fig. 4. Geometría de Flexión a cuatro puntos.

ción del tiempo a diferentes niveles de deformación. Las fibras fueron montadas en marcos de papel. Cada espécimen fue pegado por sus extremos con pegamento cianoacrílico a un marco de carga controlado por un micrómetro (Fig. 3). El marco de carga fue entonces colocado en la plataforma del microscopio Raman, el marco de papel fue cortado en ambos lados y la fibra fue ligeramente estirada para mantenerla estable. Un punto en la zona central de la fibra fue seleccionado al azar y 50 espectros fueron tomados en este punto con 2 s de exposición (no se reenfoque entre espectros).

El paso siguiente fue deformar la fibra aproximadamente 0.5 %; de inmediato se enfocó al azar un punto central de la fibra y 50 espectros de 2 s de exposición fueron tomados y de esta forma monitorear los 100 s siguientes a la aplicación de la deformación. A la muestra se le permitió relajarse libremente por 10 minutos y entonces, un segundo punto central fue seleccionado (para evitar sobre-exposición al láser) y otros 50 espectros fueron tomados como antes. Este procedimiento fue repetido para 1 y 1.5 % de deformación en una sola fibra.

Distribución espectral. La distribución de la posición de la banda Raman 1129 cm^{-1} , así como la variación de las mediciones a lo largo de la fibra fueron monitoreadas.

La fibra montada en un marco de papel (Fig. 3.1) fue pegada por sus extremos a un marco de carga usando pegamento cianoacrílico (Fig. 3). El marco de carga fue colocado

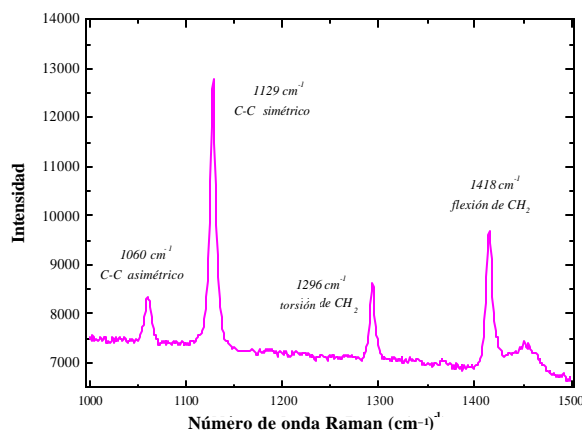


Fig. 5. Espectro Raman de la fibra de PE (US).

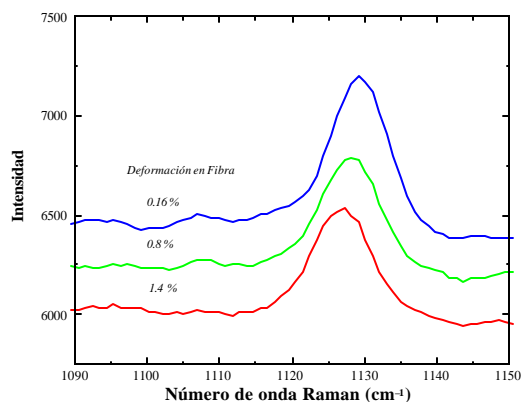


Fig. 6. Desplazamiento y ensanchamiento de la banda Raman a 1129 cm^{-1} de la fibra de PE (US).

en la plataforma del microscopio Raman, el marco de papel fue cortado por sus costados y la fibra ligeramente estirada para mantenerla estable; un punto en la parte central de la fibra fue escogido al azar y 50 espectros de 2 s de exposición fueron tomados sin reenfoque. Después, 50 espectros más fueron tomados al azar a lo largo de una sección central de la fibra de 2 cm de largo.

El paso siguiente consistió en deformar la fibra un 0.5 % usando el micrómetro del marco de carga. La fibra se dejó relajar por 10 minutos; un segundo punto central fue escogido al azar (para evitar sobre-exposición al láser) y dos grupos de 50 espectros fueron tomados como se explicó anteriormente. Todo este proceso se repitió para 1 y 1.5 % de deformación en la misma fibra.

Resultados y discusión

Movimiento de bandas inducido por deformación. La Fig. 5 muestra un espectro Raman típico de la fibra de PE [23]. Las bandas correspondientes a la vibración simétrica (1129 cm^{-1}) y antisimétrica (1060 cm^{-1}) del enlace C-C presentan normalmente el movimiento mas grande respecto al esfuerzo aplicado ($d\nu / d\sigma$) [12]. La banda a 1129 cm^{-1} presentó la más alta intensidad y definición, por lo que fue seleccionada para el presente estudio. La Fig. 6 muestra el movimiento y el ensanchamiento de la banda 1129 cm^{-1} causado por el incremento en el nivel de esfuerzo aplicado a tensión [16].

La Fig. 7 muestra la dependencia de la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} respecto a la deformación aplicada a tensión de 3 monofilamentos individuales tanto para US como para TS. Los valores de $d\nu / d\epsilon$ fueron calculados de la pendiente de la regresión lineal de los resultados experimentales (Tabla 1). A pesar de la buena linealidad de los datos, cierto grado de variación fue encontrada, probablemente causada por la lenta relajación de la fibra al ser deformada. Por otra parte, la fibra pudo haberse despegado de la resina epóxica que la sostenía al marco de papel, lo que posiblemente causó un aumento la longitud de prueba de la fibra y por con-

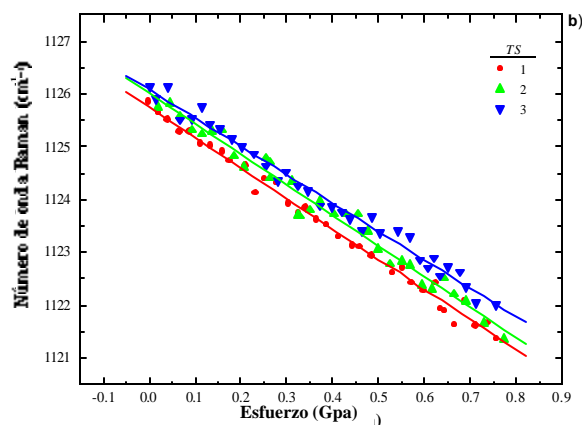


Fig. 7. Desplazamiento de la banda Raman a 1129 cm^{-1} respecto a la deformación aplicada a un monofilamento de PE deformado a tensión. a) US, b) TS.

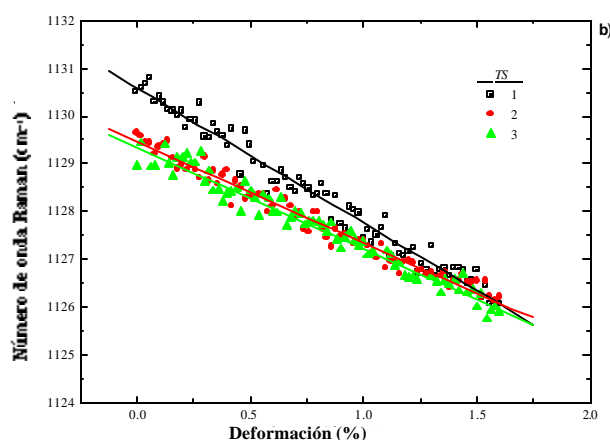


Fig. 8. Desplazamiento de la banda Raman a 1129 cm^{-1} respecto al esfuerzo aplicado a un monofilamento de PE deformado a tensión. a) US, b) TS.

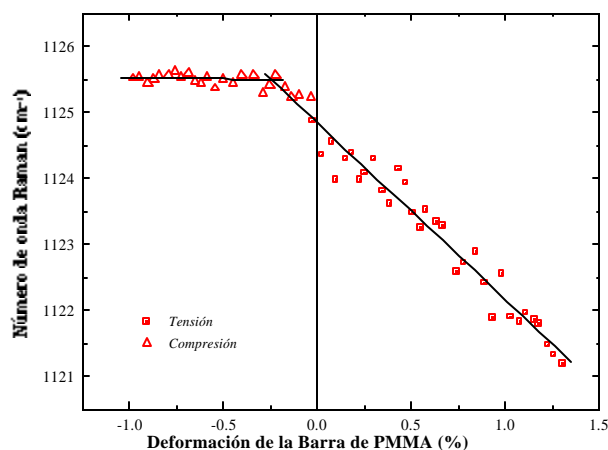


Fig. 9. Desplazamiento de la banda Raman a 1129 cm^{-1} de la fibra de PE (US) en función de la deformación aplicada por flexión a cuatro puntos.

secuencia, en el nivel de deformación de la misma. La concentración de esfuerzos generados por el adhesivo epóxico en los extremos de la fibra normalmente provoca la falla prematura de un filamento [20]. Sin embargo, en el presente caso esta influencia fue leve ya que se usaron muestras con una longitud de prueba larga. La fibra fue ligeramente pre-estirada para mantenerla estable y poder tomar el primer espectro. Sin embargo, esto produjo una variación en el intervalo de desplazamiento de la banda Raman ya que la deformación inicial no fue la misma para cada espécimen.

Este comportamiento ha sido observado con otras fibras de ingeniería como la de carbón [27, 28] o Kevlar [10, 11]. Debido a la alta cristalinidad y orientación longitudinal de los cristales en la estructura de la fibra, la aplicación de carga deforma efectivamente los enlaces C-C y reduce su movilidad y como consecuencia, su frecuencia de vibración. La principal diferencia encontrada respecto a otras fibras de ingeniería es que la fibra de PE presenta una menor rapidez de desplazamiento; sin embargo, es lo suficientemente sensible para utilizarse para análisis micromecánico. Se observó también que la posición de la banda a un nivel de carga específico no era muy estable con el tiempo.

Desplazamiento de bandas inducido por esfuerzo. La Fig. 8 muestra la dependencia de la posición de la banda a 1129 cm^{-1} respecto al esfuerzo aplicado a tensión a monofilamentos de US y TS. En ambos casos se observó un comportamiento lineal. La principal diferencia entre ambas fibras es que la fibra US mostró una mayor variación en la pendiente. La Tabla 2 presenta los valores promedio de dn/ds calculados a partir de las pendientes de las distribuciones lineales. No se encontró evidencia de dependencia respecto al tiempo del desplazamiento de la banda Raman: Durante la prueba, cuando un peso era agregado, la lectura de la celda de carga cambiaba continuamente; sin embargo, después de 15 s la lectura se estabilizaba.

La carga aplicada es medida durante el experimento y es independiente de la longitud de prueba del espécimen; por lo que el desprendimiento de la fibra no afecta los resultados como en el caso anterior. Los valores medidos de dn/ds para PE son ligeramente bajos si se comparan con los de Kevlar [10, 11] y Carbón [27, 28]. Esto se debe a la naturaleza de la fibra; sin embargo, el desplazamiento de la banda como resultado de la carga aplicada es claro y bien definido.

Flexión a cuatro puntos. La Fig. 9 muestra la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} para la fibra US en función de la deformación aplicada a una viga de PMMA tanto a tensión como a compresión.

La posición de la banda Raman para la fibra embebida en la viga antes de la deformación fue aproximadamente igual a la de la fibra en aire sin deformar; por lo tanto, el embebido de la fibra por evaporación no condujo a esfuerzos residuales. La banda a 1129 cm^{-1} es muy sensible a la deformación a tensión y muestra una relación lineal (Fig. 9). Sin embargo, a compresión se observan dos zonas; de 0 a -0.25 % de deformación la

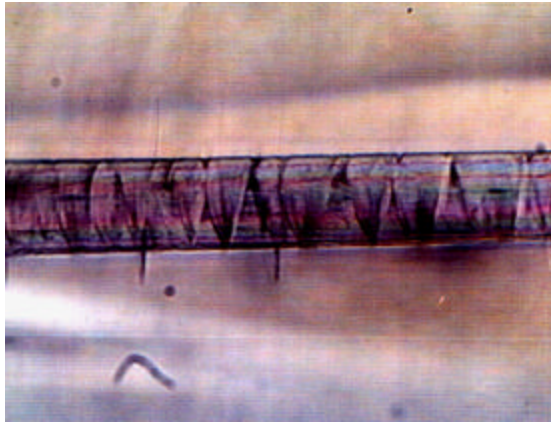


Fig. 10. Fallas reticulares ("kink bands") generadas en la fibra de PE (US) a compresión por flexión a cuatro puntos.

distribución es lineal y su pendiente es prácticamente idéntica a la de la zona a tensión. La segunda zona a compresión se encuentra mas allá de -25% donde la posición de la banda se estabiliza en un valor constante. Este comportamiento ha sido observado en fibras de aramida [24, 25] pero en el caso de PE, la parte lineal de la zona a compresión es mas corta.

A tensión la fibra muestra un desplazamiento de banda con cierta dispersión, lo cual muy probablemente se deba a la pobre interacción entre la fibra de PE y el PMMA. A compresión la máxima posición de banda coincide con la generación de fallas reticulares ("kink bands") a lo largo de la fibra (Fig. 10) lo cual es un conocido modo de falla a compresión para fibras de ingeniería [17]. Bajo esta condición la falla interfacial evita que la deformación a compresión aplicada a la viga ya no sea transmitida a la fibra, lo cual explica la presencia de un valor máximo en la posición de la banda Raman. La zona lineal de los datos a tensión y la de los datos a compresión (hasta -0.25%) fueron ajustados con una regresión lineal común para calcular el Factor de Sensibilidad Raman a deformación, $dv/d\epsilon = 2.68 \text{ cm}^{-1}/\%$.

Al comparar este resultado con el correspondiente a un filamento deformado en aire (Tabla 1) la prueba en la viga condujo a valores $dv/d\epsilon$ mas altos. Este comportamiento puede ser relacionado con la baja adherencia que la fibra de PE mostró con la resina epóxica usada para pegar el filamento al marco del papel. En trabajos previos con fibras cerámicas [26] se encontró que al reducir la longitud de prueba de la fibra en aire, $dv/d\epsilon$ aumenta hasta alcanzar el valor obtenido por flexión a cuatro puntos. El desprendimiento de la fibra de

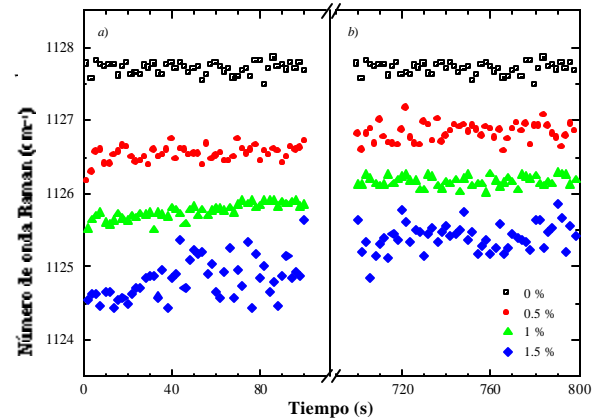


Fig. 11. Relajación de la fibra de PE (US) bajo diferentes niveles de deformación: a) 0-100 s, b) > 700 s después de la deformación inicial.

la resina epóxica efectivamente incrementa la longitud de prueba.

El esfuerzo a compresión de la fibra pudo ser estimado usando flexión a cuatro puntos: la sección lineal en compresión se extiende hasta -0.25% de deformación, la cual corresponde a un movimiento de banda Raman de 0.675 cm^{-1} (usando $dv/d\sigma$). Este desplazamiento puede ser transformado a esfuerzo con $dv/d\sigma$ (Sección 2.3.1) usando $d\epsilon/d\sigma$: $114.4 \pm 34.4 \text{ MPa}$.

Relajación. La Fig. 11 muestra el cambio en la posición de la banda Raman 1129 cm^{-1} en un punto de la superficie de la fibra US como una función del tiempo a diferentes niveles de deformación. La Fig. 11a corresponde al comportamiento de los primeros minutos después de haber deformado la fibra y la Fig. 11b al comportamiento 11 minutos después (a diferentes niveles de deformación en la fibra). Claramente se observa el proceso de relajación de la fibra: Justo después de deformar la fibra, la banda Raman se desplaza a valores de número de onda menores que los que presenta la fibra sin deformar; pero, la relajación hace que con el tiempo, la banda Raman regrese valores de número de onda mas altos. La velocidad de relajación aumenta con el nivel de deformación aplicado a la fibra, es por ello que la pendiente de la distribución aumenta con la deformación (Fig. 11a). Después de 12 minutos, la posición de la banda se estabiliza en un valor aproximadamente constante para cada nivel de deformación —la velocidad de relajación se hace lenta.

Tabla 1. Factor Raman de sensibilidad a la deformación de 1129 cm^{-1} en PE.

Fibra	Flexión a 4 puntos		Monofilamento solo	
	$dv/d\epsilon$ ($\text{cm}^{-1}/\%$)	Dev. Std.	$dv/d\epsilon$ ($\text{cm}^{-1}/\%$)	Dev. Std.
US	2.7	0.2	2.1	0.1
TS			2.3	0.3

Tabla 2. Factor Raman de sensibilidad al esfuerzo de la banda 1129 cm^{-1} de PE.

Fibra	$dv/d\sigma$ ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)	Dev. Std. ($\text{cm}^{-1}/\text{GPa}$)
US	5.9	1.1
TS	5.6	0.4

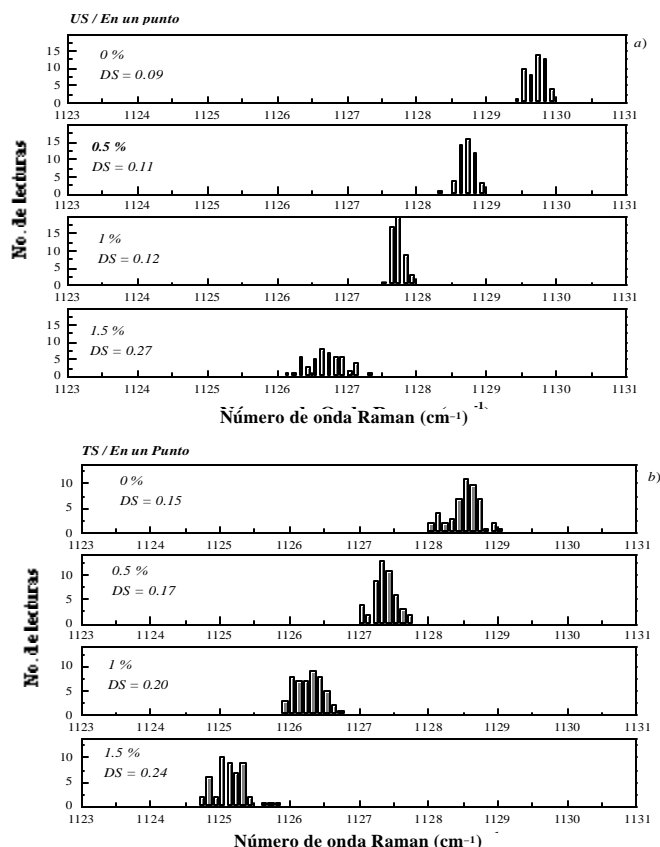


Fig. 12. Distribución de la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} en un punto a diferentes niveles de deformación: a) US, b) TS.

Tabla 3. Posición de la banda Raman 1129 cm^{-1} en PE medido en un solo punto.

Fibra	Deformación (%)	Media (cm^{-1})	Dev. Std. (cm^{-1})
US	0	1129.73	0.09
	0.5	1128.73	0.11
	1	1127.75	0.12
	1.5	1126.71	0.27
TS	0	1128.54	0.15
	0.5	1127.38	0.17
	1	1126.29	0.20
	1.5	1125.17	0.24

Tabla 4. Posición de la banda Raman 1129 cm^{-1} en PE a lo largo de 2 cm.

Fibra	Deformación (%)	Media (cm^{-1})	Dev. Std. (cm^{-1})
US	0	1129.86	0.35
	0.5	1129.31	0.21
	1	1128.17	0.22
	1.5	1127.26	0.20
TS	0	1128.54	0.38
	0.5	1127.38	0.22
	1	1126.29	0.20
	1.5	1125.17	0.17

La deformación aplicada al monofilamento produce la deformación de los enlaces C-C de su estructura cristalina en la dirección longitudinal. Esta deformación limita los movimientos vibracionales naturales del enlace, lo que se traduce en una posición de banda a números de onda mas bajos, lo que se hace evidente al exponer el filamento a un rayo láser polarizado en la dirección longitudinal de la fibra.

Las fibras de PE usadas en el presente estudio tenían entre 80 y 85 % de cristalinidad; aunque éste, es un valor alto y los cristales están orientados en la dirección longitudinal de la fibra (Sección 2.1), la presencia de la fase amorfa en el material contribuye grandemente al proceso de relajación, ya que, bajo tensión a deformación constante, los cristales son los que responden de manera instantánea a la deformación aplicada (respuesta elástica), pero con el tiempo, los enredamientos moleculares presentes en la fase amorfa fluyen, de tal forma que las secciones de moléculas capaces de deslizarse se mueven (respuesta viscosa). Este fenómeno libera parte de la tensión aplicada y como consecuencia los enlaces C-C de la zona cristalina recuperan parte de su movilidad hasta llegar a un estado de equilibrio lo que se traduce en posiciones de banda a números de onda mayores.

Distribución espectral. La Fig. 12 muestra la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} en un punto de una fibra a diferentes niveles de deformación. La desviación estándar es pequeña, lo que sugiere que los errores al azar asociados con el equipo y a la recolección de los espectros es pequeña. Este comportamiento es particularmente notorio a 0 % de deformación. Un incremento en los niveles de deformación produce un incremento en el valor de la desviación estándar; este comportamiento es causado por el ensanchamiento de banda, lo que incrementa su asimetría y, por lo tanto, los errores de ajuste aumentan también [25].

La Tabla 4 presenta la media de la posición de la banda a 1129 cm^{-1} de los espectros Raman tomados al azar a lo largo de 2 cm de la fibra PE a diferentes niveles de deformación. La desviación estándar en todos los casos es baja; sin embargo, tiende a ser más grande que para los espectros tomados en un solo punto (Tabla 3). Este comportamiento es un claro reflejo de las diferencias estructurales existentes a lo largo de la fibra. Por otro lado, la media de la posición de la banda tiende a ser ligeramente mas grande, muy probablemente debido a la relajación de la fibra. Todos los espectros fueron obtenidos de la misma fibra, después de haber tomado los espectros en un solo punto. La Fig. 13 muestra los histogramas de los espectros Raman tomados al azar a lo largo de 2 cm de la fibra de PE sometida a diferentes niveles de deformación. Todos ellos presentan distribuciones anchas a niveles bajos de deformación y mientras mayor es la deformación, más angosta es la distribución. Aparentemente, la posición de la banda Raman es sensible al ordenamiento local de las moléculas en la superficie de la fibra causado por la deformación aplicada. Moléculas mejor orientadas en la dirección axial de la fibra implica un mayor acoplamiento a la deformación y por consecuencia, una respuesta Raman mas homogénea.

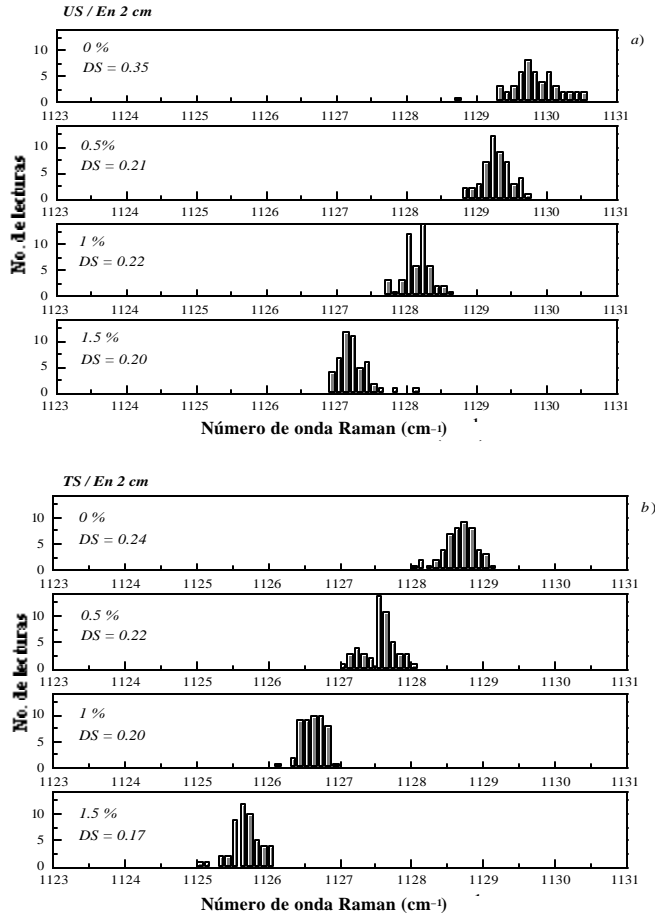


Fig. 13. Distribución de la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} a lo largo de 2 cm de la fibra a diferentes niveles de deformación: a) US, b) TS.

Para tener una idea más clara de lo que está sucediendo, es necesario comparar dos distribuciones de la misma fibra al mismo nivel de deformación; una tomada en un solo punto y la otra a lo largo de la fibra. Para el caso a 0 % de deformación (Figs. 14a y 15a) el ensanchamiento es claramente causado por las diferencias estructurales a lo largo de la fibra. Todos los espectros corresponden a una pequeña área en la superficie de la fibra y representan el promedio de todas las moléculas en esa zona cuando el láser es movido a lo largo de la superficie de la fibra, diferentes áreas son expuestas. Por otro lado, no existe control en el grado de penetración del láser en la fibra, y lo más probable es que la estructura interna de la fibra sea diferente a la de la superficie, contribuyendo a la variación.

Las Figs. 14b y 15b se comparan dos distribuciones a un nivel de deformación mayor (1.5 %). El efecto del reordenamiento de las moléculas en la superficie de la fibra es aparentemente más fuerte que el ensanchamiento de las bandas: la desviación estándar de los espectros tomados a lo largo de la fibra tiende a ser más pequeña que la desviación estándar de los espectros tomados en un solo punto.

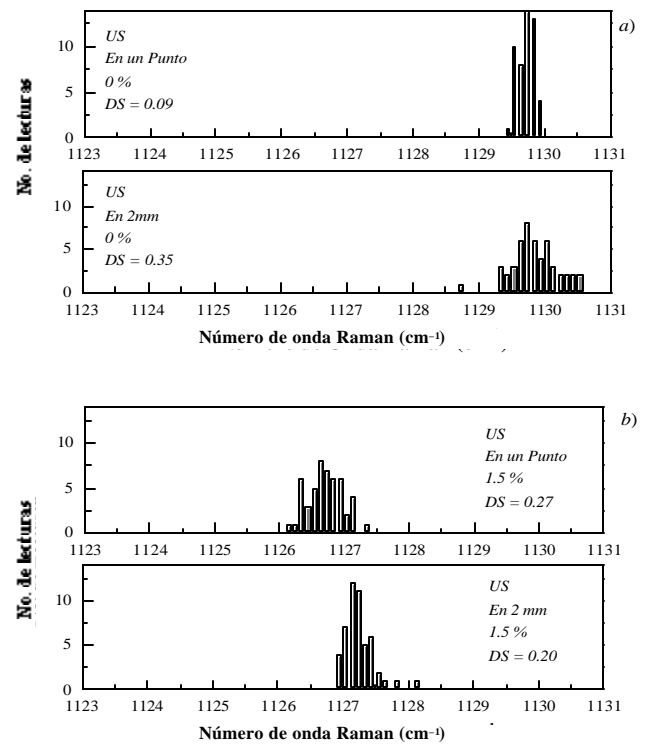


Fig. 14. Comparación de las distribuciones de la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} , en un punto vs. a lo largo de 2 cm: a) US a 0%, b) US a 1.5%.

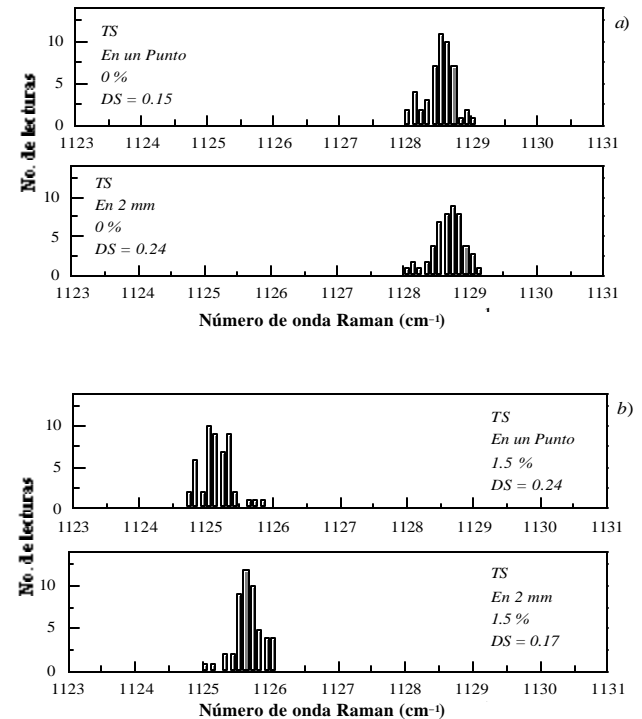


Fig. 15. Comparación de las distribuciones de la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} , en un punto vs. a lo largo de 2 cm: a) TS a 0%, b) TS a 1.5%.

Conclusiones

La espectroscopía Raman probó ser un buen método para entender la micromecánica de deformación de monofilamentos de PE.

El estudio de la posición de la banda Raman a 1129 cm^{-1} respecto a la deformación en un monofilamento libremente extendido, demostró que $dv / d\varepsilon$ es afectado por el desprendimiento de la fibra en los extremos del marco de papel, lo que aumenta efectivamente la longitud de prueba. Esto condujo a una diferencia entre dn/de medido por flexión de cuatro puntos y medido en un monofilamento libre: para la fibra US, 2.7 $\text{cm}^{-1} / \%$ y 2.1 $\text{cm}^{-1} / \%$, respectivamente. El factor de sensibilidad Raman respecto al esfuerzo aplicado $dv / d\sigma$ no es afectado por la relajación o desprendimiento de la fibra como lo es $dn / d\varepsilon$. El valor obtenido fue 5.9 $\text{cm}^{-1} / \text{GPa}$ (US).

El sistema Renishaw probó ser muy exacto para medir el desplazamiento de bandas. Los histogramas tomados en un punto mostraron poco ensanchamiento. Sin embargo, a altos niveles de deformación, la disminución de la simetría de las bandas causada por la división de la banda Raman (1129 cm^{-1}) incrementó la dispersión. Los histogramas obtenidos al azar a lo largo de la fibra mostraron una distribución más ancha como resultado de las irregularidades a lo largo de la superficie de la fibra: Un espectro representa la difracción de todas las moléculas del área iluminada por el láser (2 μm de diámetro); el arreglo molecular es diferente a lo largo de la fibra. Cuando la fibra es deformada, las moléculas en la superficie de la fibra se alinean, conduciendo a una distribución más estrecha de lecturas al incrementar el nivel de deformación, ya que la transferencia de carga del material es más homogénea y eficiente.

Agradecimientos

P. I. G.-Ch. agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su apoyo financiero y R. J. Y. agradece a The Royal Society por la Wolfson Research Professorship y a EPSRC por su apoyo al programa de espectroscopía Raman para el análisis de la deformación de fibras y materiales compuestos.

Referencias

1. Banwell, C. N.; McCash, E. M. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*. McGraw-Hill, UK, **1994**, p100.
2. Lons, D. A. *Raman Spectroscopy*. McGraw-Hill, UK, **1997**.
3. Rabek, J.F. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. Interscience Publications, John Wiley & Sons, New York, **1980**.
4. Hendra, P. J.; Agbenyaga, J. K. *The Raman Spectra of Polymers*. John Wiley & Sons, New York, **1993**.
5. Pelmberton, J. E.; Sobocinski, R. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 432-434.
6. Allied-Signal Information Brochure on Spectra 1000. *High Performance Fibres for Reinforced Composites*, **1994**.
7. Kip, B.J.; Van Eijk, M.C.P.; Meier, R.J. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1991**, *29*, 99-108.
8. Moonen, J.A.H.M.; Roovers, W.A.C.; Meier, R.J.; Kip, B.J. *J. Polym. Sci., Polymer Physics* **1992**, *30*, 361-372.
9. Batchelder, D.N.; Bloor, D. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1979**, *17*, 569-581.
10. Galiotis, C.; Robinson, I.M.; Young, R.J.; Smith, B.J.E.; Batchelder, D.N. *Polym. Commun.* **1985**, *26*, 354-355.
11. Young, R.J.; Lu, D.; Day, R.J. *Polymer International* **1991**, *24*, 71-76.
12. Prasad, K.; Grubb, D.T. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1989**, *27*, 381-403.
13. Grubb, D.T.; Li, Z-F. *Polymer* **1992**, *33*, 2587-2597.
14. Tashiro, K.; Wu, G.; Kobayashi, M. *Polymer* **1988**, *29*, 1768-1778.
15. Boogh, L.C.N.; Meier, R.J.; Kausch, H-H.; Kip, B.J. *J. Polym. Sci., Polymer Physics Edition* **1992**, *30*, 325-333.
16. Wong, W. F.; Young, R. J. *J. Mat. Sci.* **1994**, *29*, 520-526.
17. Hahn, H.T.; Williams, J.G. *Compression Failure Mechanics in Unidirectional Composites; Composite Materials: Testing and Design* (Seventh Conference), ASTM STP 893, J.M. Whitney, Ed. American Society for Testing Materials. Philadelphia, **1986**, 115-139.
18. Bastiaansen, C.W.M.; Lemstra, P.J. *Makromolekulare Chemie, Macromolecular Symposium* **1989**, *28*, 73-74.
19. Pennings, A.J.; Zwijnenburg, A. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1979**, *17*, 1011-1032.
20. Wong, W.F. *Structure / Property Relationships in Gel-Spun Polyethylene Fibres*, PhD Thesis, University of Manchester, **1992**.
21. Renishaw Raman Microscope User Guide for Systems 1000, 2000 and 3000 Microscopes. UK, **1992**.
22. Meier, R.J.; Kip, B.J. *Microbeam Analysis* **1994**, *3*, 61-73.
23. Wool, R.P.; Bretzlaff, R.S.; Li, B.Y.; Wang, C.H.; Boyd, R.H. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1986**, *24*, 1039-1061.
24. Andrews, M.C.; Young, R.J. *J. Mat. Sci.* **1995**, *30*, 5607-5616.
25. Andrews, M.C.; Lu, D.; Young, R. *J. Polymer* **1997**, *38*, 2379-2388.
26. Yaltee, R.B.; Andrews, M.C.; Young, R. J. *J. Mat. Sci.* **1996**, *31*, 3349-3359.
27. Robinson, I.M.; Zakikhani, M.; Day, R.J.; Young, R.J.; Galiotis, C. *J. Mat. Sci. Lett.* **1991**, *6*, 1212-1214.
28. Young, R. J.; Day, R. J. *British Polym. J.* **1989**, *21*, 17-21.