

CARACTERITZACIÓ PER SEM, EDXA I XPS DE L'EFFECTE D'UN ENSIMATGE SOBRE LA FIBRA ACRÍLICA

per

M. DOLORS DE CASTELLAR, JOSEP M. TURA i ALBERT M. MANICH
Laboratori de Tècniques Físiques d'Anàlisi, ITQT, del CSIC - Barcelona.

1. FENÒMENS DE FRICCIÓ

Quan hom ha d'estirar una matriu de material fibrós per originar diferents estructures lineals de diàmetres $d_1, d_2, d_3 \dots$ cada cop més primes $d_1 > d_2 > d_3 > \dots$ tenen lloc importants fenòmens físics. Un d'ells és el de la fricció del material fibrós amb ell mateix —*entrefibres*— i l'altre, el de la fricció de les fibres amb les superfícies dures, per les quals han de transcórrer fins a consolidar el tipus d'estructura lineal a assolir —*extrafibres*—. Aquestes friccions generaran, a més a més, càrregues electrostàtiques, amb què es produirà un cert intercanvi d'e-entre les superfícies i les mateixes fibres. Per la llei de Coulomb, les fibres del mateix signe es rebutgen, però són atretes per les superfícies amb càrregues contràries; tot això dóna lloc a un important desordre, que perjudica notablement el processament de la matèria.

La fricció d'un polímer amb ell mateix, o bé amb superfícies dures, pot ésser breument explicat, considerant l'adhesió simple entre dues superfícies amb una determinada àrea de contacte, a ; en aquest cas, parlarem de fricció estàtica.¹

Si a les regions adherents té lloc un lliscament, es produirà entre les dues superfícies S_1 i S_2 un esforç tallant per unitat de l'àrea, $\vec{s}$; alhora la fricció dinàmica serà

$$\vec{F}_f = a \cdot \vec{s}$$

La deformació entre S_1 i S_2 té una contribució efectiva sobre $\vec{F}_f$. Aquesta contribució és important en el cas de materials tous (gomes, plàs-

tics, etc.) amb elevat cicle d'histèresi, i poc important en polímers tipus vidre (semicristal·lins, etc.).

La raó o quocient entre $\vec{F}_f$ i la component de força normal a les superfícies de contacte és l'anomenat coeficient de fricció μ .

La deformació i els esforços a les regions de contacte depèn de les propietats viscoelàstiques del polímer. La F_f varia notablement amb la velocitat de lliscament, amb el grau d'humidificació i amb la temperatura.

Un lubricant, per exemple, actua sobre el polímer (la fibra) fent canviar el valor de a (àrea de contacte) i per tant, el coeficient μ .

Un cas d'interès és l'efecte de l'aigua sobre el niló (poliamida).⁶ Per al niló lliscant sobre el niló, hom observa un ràpid descens de $\vec{F}_f$ si hi addicionem una gota d'aigua, a causa de la reducció per plastificació de l'esforç tallant en la capa superficial. En perllongar-se l'exposició de l'aigua, el polímer s'infla, augmenta a (àrea de contacte) i s'incrementa $\vec{F}_f$.

Els àcids grassos i parafines proporcionen pel·lícules superficials en els polímers, actuant com a lubricants, els quals, degudament emprats, permeten interessants davallades del coeficient de fricció.

En el cas d'estructures lineals fibroses (polímers), indicarem el mètode d'aconseguir una determinació del coeficient de fricció dinàmic: fibra/fibra i fibra/superfícies metàl·liques. La determinació, doncs, del coeficient de fricció s'efectua aplicant valors de tensió determinats en la fórmula de la coneguda llei d'Amont, on:

$$\frac{\vec{T}_1}{\vec{T}_2} = e^{\mu \theta}, \text{ on}$$

T_2 = és la tensió d'entrada abans de l'element de fricció.

T_1 = és la tensió de sortida, després d'haver passat per l'element de fricció.

μ = coeficient de fricció.

θ = angle entre elements, en radians.

1.1. Coeficient de fricció fibra/fibra

L'estructura lineal fibrosa a friccionar sosté en un dels seus extrems una càrrega concreta en funció del tipus d'estructura lineal, tot tenint l'altre extrem subjecte a l'element motriu.

L'estructura lineal (filament) segueix una trajectòria que podria ésser representada per l'esquema de la fig. 1.

Ha estat determinat l'angle β de fricció en funció de la tensió emprada $\vec{T}_2$ i del filament continu o de l'estructura lineal contínua utilitzats.

El filament continu descriu sobre ell mateix tres voltes senceres de torsió (fricció fibra a fibra). Hom efectua el càlcul del coeficient de fricció aplicant la fórmula Lindberg i Graten,^{2, 3, 4, 5} derivada de l'esmentada llei d'Amont.

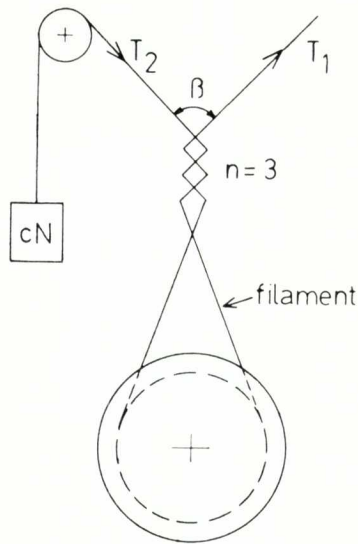


Figura 1. Esquema del dispositiu per a obtenir la fricció fibra/fibra.

1.2. Coeficient de fricció fibra/superfícies dures

Hom procedeix d'una manera semblant al cas de l'apartat (1.1.), fent passar el filament a friccionar per elements metàl·lics o superfícies dures, formant angles concrets de 90° , 180° , 360° ... etc., després d'aplicar a un dels extrems, la tensió $\vec{T}_2$ i la $\vec{T}_1$ indicades a la fig. 2.

$$\mu = \ln \frac{\vec{T}_1}{\vec{T}_2} \times \frac{1}{\theta}$$

El coeficient μ pot ésser aconseguit, doncs, d'acord amb la llei indicada.

Finalment, direm que per a resoldre tots aquest problemes tenen un paper molt important els productes d'ensimatge, tant en la dissipació de l'electricitat estàtica induïda per fenòmens reològics com en la modificació de les característiques de fricció de les esmentades fibres.

L'acció dels ensimatges té, però, altres vessants d'interès en la formació de materials compostos (composites) per inclusió de fibres en una matriu. Hom duu a terme el disseny i el càlcul d'aquests elements tot basant-se en la hipòtesi que la unió fibra/matriu és perfecta. En la pràctica, però, això no és així. Els fenòmens de tensió superficial, ultra els adduïts de càrregues electrostàtiques, fan que la interpretació dels fenòmens interfacials que es produeixen sigui difícil, i per això l'aplicació de productes d'ensimatge en

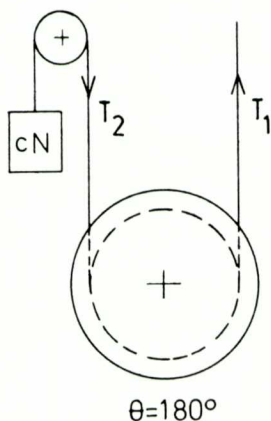


Figura 2. Esquema del dispositiu per a obtenir la fricció fibra/superfícies dures.

la interfase fibra/matriu s'ha manifestat necessària per a disminuir els fenòmens de repel·lència en la interfase, malgrat que l'estat actual dels coneixements en aquest camp siguin molt minsos.

2. ANÀLISI DE LES ESTRUCTURES LINEALS COMPOSTES PER MICROSCÒPIA ÒPTICA, MICROSCÒPIA ELECTRÒNICA DE RASTREIG SEM/EDXA I ESPECTROSCÒPIA DE RAIGS X XPS O ESCA.

D'una matriu fibrosa acrílica⁶ contenint certs productes d'ensimatge, foren realitzades cinc estructures lineals fibroses diferents, de característiques estructurals de gruix, torsió, etc. específiques. Aquestes foren analitzades per microscòpia, SEM/EDXA, i XPS o ESCA.

2.1. Microscòpia òptica

En la fig. 3 hom observa una estructura lineal fibrosa composta, de gran regularitat de diàmetre al llarg de la mateixa estructura (a). A continuació hi ha: tres estructures lineals defectuoses (b), (c), (d), amb tres tipus de defectes ben diferenciats. Aquests defectes però, han estat originats per una intensa aglomeració de fibres. Aquest conjunt de fibres en desordre provocà un increment visible de diàmetre, el qual disminuï a continuació del desordre. Hom pot veure això d'una manera força clara a (b) i (d).

2.2 Microscòpia electrònica de rastreig SEM/EDXA

Les figures que presentem a continuació corresponen a les mostres més

representatives de l'observació sistemàtica d'un ampli camp de fibres que cobrien, en cada cas, un portamostres de 1 cm². Les mostres foren sotmeses a una acurada metal·lització per plasma d'or.

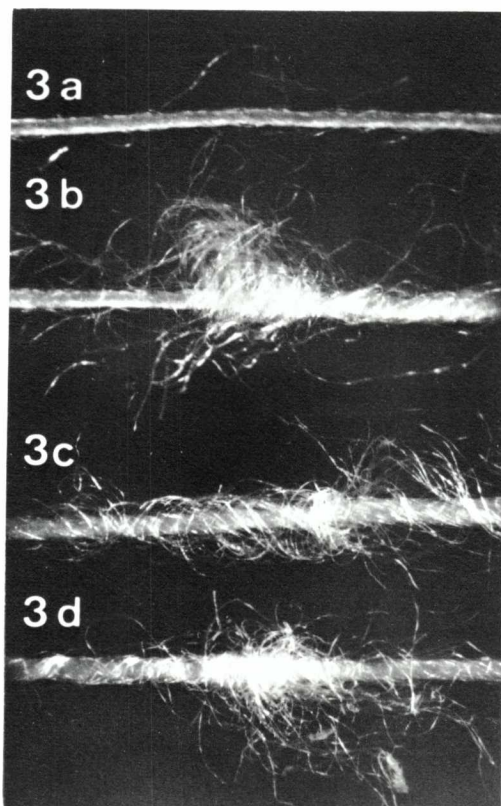


Figura 3. 3a) Estructura lineal fibrosa amb ensimatge sense defectes; 3 (b, c i d) zones defectuoses detectades en les estructures lineals. Imatge per microscòpia òptica. (x 20).

La fig. 4 és la imatge obtinguda per microscòpia electrònica de rastreig SEM a 400x, d'elements fibrosos de la matriu de fibra acrílica abans d'ésser sotmesa als esmentats productes d'ensimatge, és a dir, allò que podria ésser anomenat «fibra verge».

Podem doncs, observar que no hi ha, en general, variacions de diàmetre, però és d'interès esmentar el traç longitudinal al llarg de la fibra, semblant a una cicatriu o costura, procedent del mètode de fabricació; creiem que això és un intent d'imitar la forma arronyonada del cotó, estructura aquesta de característiques molt adients a l'ús.

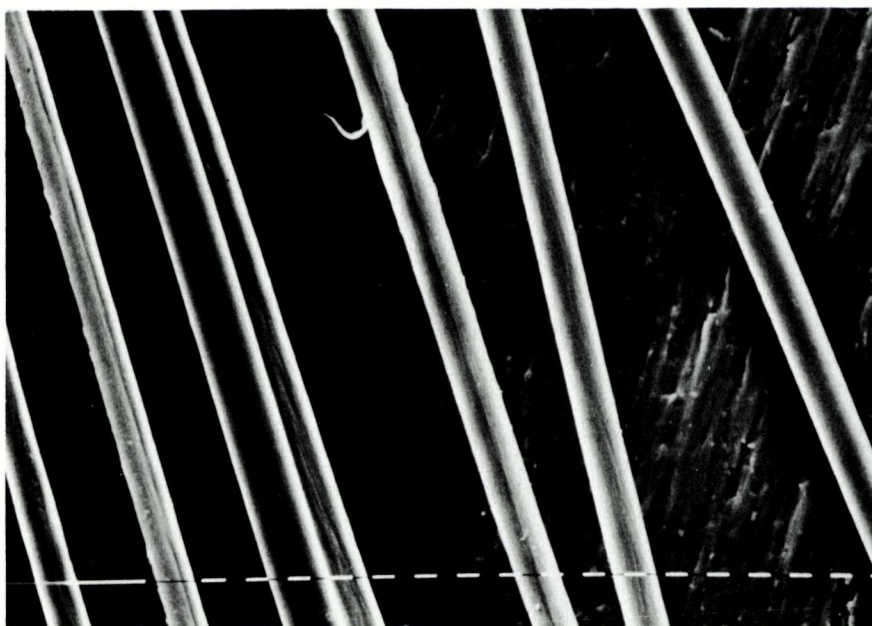


Figura 4. Imatge SEM: fibra verge. (x 400). Marques: 10 μ m.

La fig. 5 (a,b) és una mostra de fibres ensimades extretes directament de la zona defectuosa de l'estructura lineal. Correspon, respectivament a 400x i 700x.

En la fig. 5 (a) les fibres ensimades de la zona defectuosa de l'estructura lineal estan retorçades i aparentment soldades. En la fig. 5 (b) hom pot apreciar els defectes amb tota la seva magnitud: la fibra pràcticament esqueixada al llarg del traçat longitudinal (*); i, d'altra banda, aquesta fragmentació ha originat adherència en altres fibres pròximes (**). Aquests fets es repetiren en la totalitat del rastreig que fou dut a terme en el camp fibrós d'observació.

La fig. 6 (a) i (b) conté una mostra representativa de fibres ensimades procedents de l'estructura lineal no defectuosa. Les fibres tenen un perfil força arrodonit per l'efecte de la disposició superficial dels productes d'ensimatge. És d'esmentar una lleu irregularitat de diàmetre palesa al llarg de la fibra. L'ensimat esmorteix, en certa manera, les petites alteracions morfològiques superficials de la fibra; alguns cops, però, les petites acumulacions d'ensimat alteren lleument el diàmetre de la pròpia fibra.

Fou completat l'estudi SEM amb l'anàlisi de les fibres sense plasma metàl·lic d'or, acoblant al mateix microscopi de rastreig un analitzador d'energia dispersiva de raigs X, marca EDAX. Això ens permeté d'analitzar per impacte

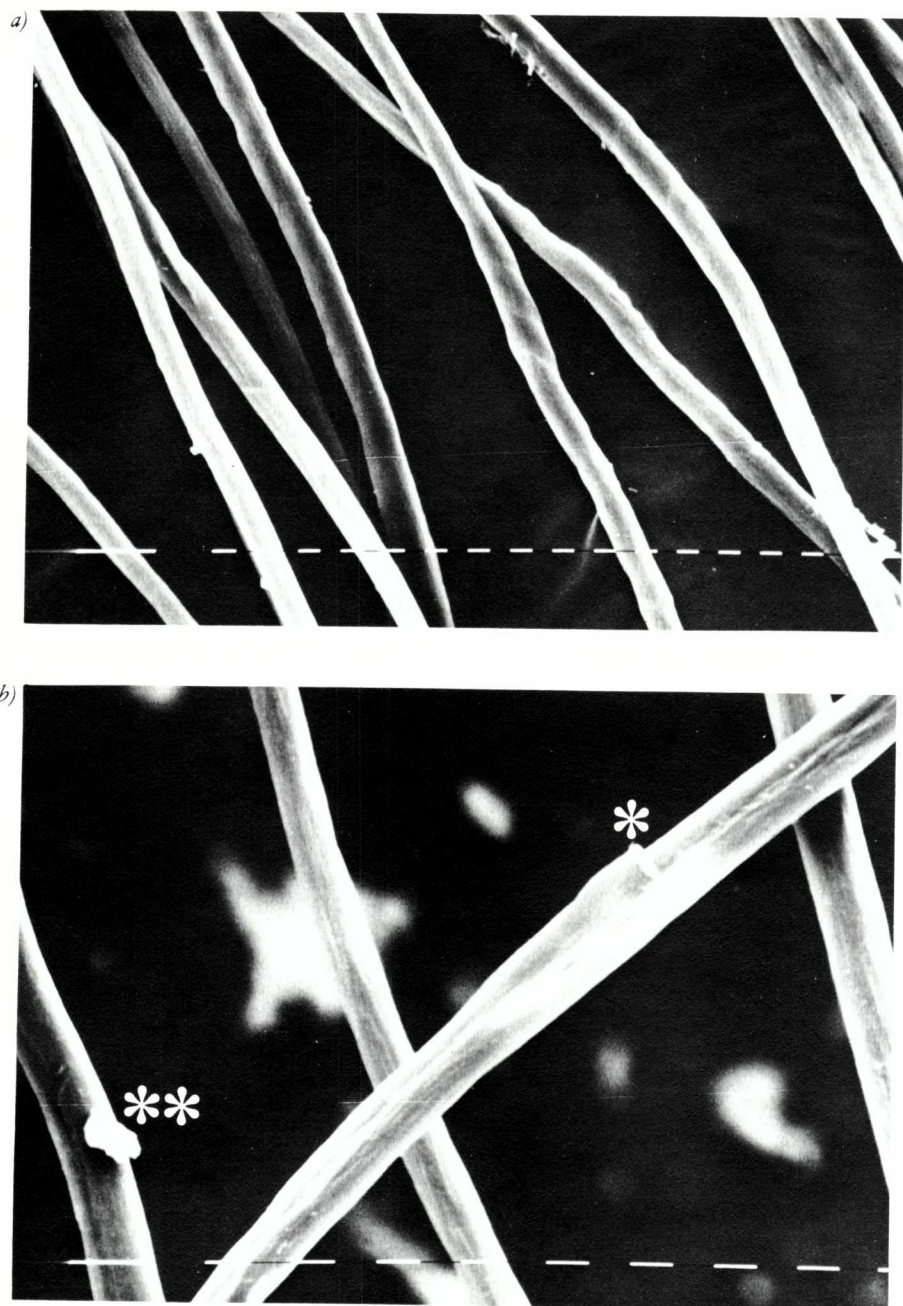


Figura 5. 5a) Imatge SEM indicativa de fibres amb defectes. (x 400). Marques: $10\mu\text{m}$.
5b) Imatge SEM indicativa de fibres amb defectes. (x 700). Marques: $10\mu\text{m}$.



Figura 6. 6a) Fibres ensimades sense defectes (x 400). Marques: 10 μm .
6b) Fibres ensimades sense defectes (x 700). Marques: 10 μm .

del canó d'e-diversos punts de cada conjunt de fibres, tot tenint present que aquesta tècnica no detecta elements de nombre atòmic inferior a 11.

La Taula I conté els elements detectats.

TAULA I

	<i>Elements presents</i>				
	Cl	P	S	Si	K
Fibra verge	—	—	—	—	—
Fibres amb ensimatge	X	X	X	X	X
Fibres amb ensimatge defectuoses	X	X	X	X	X

— indica la no presència.

X indica la presència.

2.3. Anàlisi superficial XPS o ESCA

L'anàlisi superficial fou duta a terme per XPS, espectroscòpia de fotoelectrons excitats per raigs X. Aquesta tècnica permet de detectar tots els elements de la taula periòdica excepte l'H₂. Els espectres d'energia XPS han estat obtinguts utilitzant una font de raigs X de Mg, i fent incidir la línia K_α d'aquest element sobre la superfície de la mostra. La profunditat a partir de la qual hom pot obtenir informació és de 100 Å.

La fig. 7 és l'espectre d'energia del mateix ensimat, que era un material pastós. Les ordenades indiquen la intensitat en comptes per segon per interval unitari d'energia $\frac{dN(E)}{dE}$, i les abscisses, l'energia de lligament.⁷

Els pics que podem veure en la gràfica són el del C_{1s} del carboni, O_{1s} de l'oxigen i els Auger de l'oxigen i del carboni O(KLL) i C(KLL), respectivament, i, amb menys intensitat, el N_{1s} del nitrogen.

La fig. 8 és l'espectre d'energia de la fibra verge, o sigui, sense ensimatge. En aquest cas es constata un increment de la intensitat del pic N_{1s} del nitrogen respecte a la fig. 7. Els dos pics del carboni i oxigen també hi són presents, i els tres Auger del O, C i N, també.

Hom duugué a terme (fig. 9) un estudi gràfic comparatiu del diversos espectres d'energia captats en l'anàlisi XPS de les diferents mostres, en la zona a partir del pic O_{1s} de l'oxigen. Això ens serví per a detectar la presència del pic P 2p_{3/2} i P_{2s}, únicament en l'ensimat.

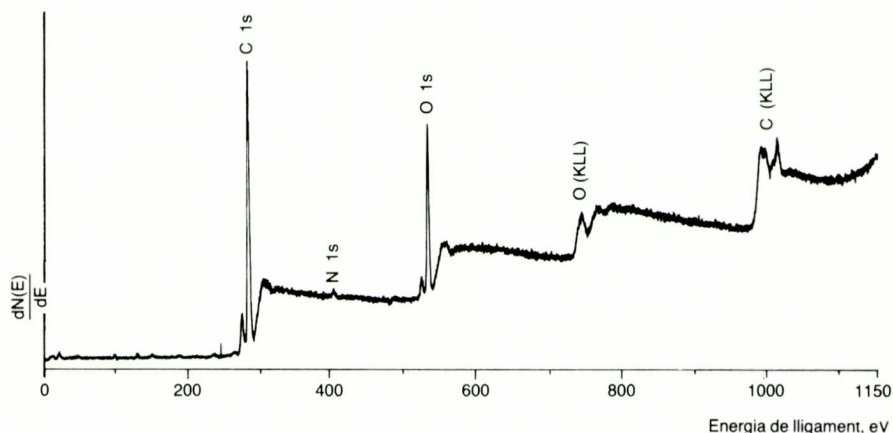


Figura 7. Espectre XPS de la pasta d'ensimatge. Font: Mg K α .

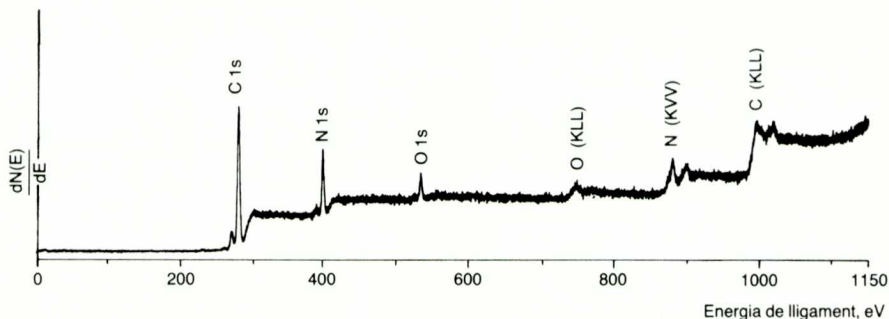


Figura 8. Espectre XPS de la fibra verge. Font: Mg K α .

Finalment fou duta a terme l'anàlisi semiquantitativa, tot indicant en la Taula II els percentatges relatius dels tres elements bàsics de la fibra acrílica i de l'ensimat (altures relatives de pics).

D'acord amb la Taula II, el pic N_{1s} passa del 35 % en la fibra verge al 5 % en l'ensimat i per les restants fibres al 10 %. El 35 % del N_{1s} de fibra acrílica⁶ pot indicar que el feix de raigs X ha detectat el N_{1s} de la fibra; aquest percentatge es converteix en el 10 % quan la fibra està ensimada.

És interessant d'assenyalar la presència de fòsfor en l'ensimat, a causa, potser, de la incorporació d'un producte antiestàtic (fig. 8,9) en l'ensimatge. L'absència del P en les restants mostres pot ésser interpretada com la migració del mateix element per formació d'algun compost durant les operacions d'ensimatge.

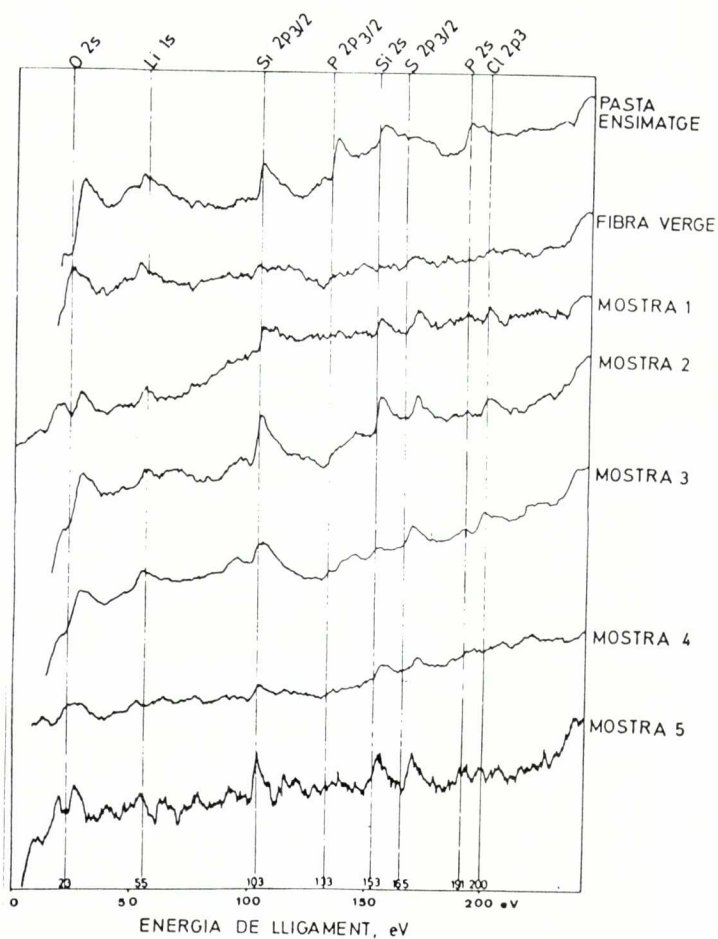


Figura 9. Estudi gràfic comparatiu dels espectres d'energia aconseguits.

TAULA II

REFERÈNCIA	ANÀLISI SEMIQUANTITATIVA DELS PICS PRINCIPALS			ALTRES PICS
	C_{1s}	O_{1s}	N_{1s}	
1. Ensimatge (pasta)	60 %	35 %	5 %	Li, Si, P, S, Cl
2. Fibra verge	50 %	15 %	35 %	K, LiOH, Si, S, Cl
3. Fibras ensimades	60 %	30 %	10 %	K, LiOH, Si, S, Cl
4. Fibras ensimades amb defectes	55 %	35 %	10 %	K, LiOH, Si, S, Cl

3. CONCLUSIONS

De l'estudi bibliogràfic dut a terme, hom constata que:

1. Els defectes detectats per microscòpia òptica, fig. 3, poden considerar-se provocats per friccions de les fibres amb superfícies dures. Aquestes friccions alteren la morfologia superficial de les fibres.
2. Els tractaments d'ensimatge són purament superficials.
3. En la superfície de la fibra es produeix una microquímica molt activa altament sensible a les variacions de temperatura, així com a la fricció entre les fibres i les superfícies dures.
4. Tenen lloc migracions importants a la superfície de la fibra, i es produeixen compostos poc corrents que provoquen l'eliminació d'elements mitjançant un procés de gasificació.

AGRAÏMENTS

Els autors agraeixen als Srs. Joan Pujadas i Rosich i Ferran García i Rodríguez, tècnics especialistes contractats per l'I.E.C., llur col·laboració en la preparació de mostres d'aquest treball, el qual forma part del programa núm. 2311 de la Secció de Ciències de l'I.E.C.

REFERÈNCIES

1. Treatise on Solid State Chemistry, Vol. 613, Surface II. Edited by N. Bruce Hannay. Plenum Press. New York-London (1976)
2. LINDBERG, J. and GRALÉN, N. *Textil Research Journal*, pp. 23, 225. (1953). *Textil Research Journal*, pp. 18, 287 (1948a). *Nature*, London, 162, pp. 112 (1948b). *Medd. Svenska Textilfoskn Institute*, núm. 6 (1948c).
3. HOWELL, H.G., MIESZKIS, K.W. and TAHOR, D. *Friction in Textiles*. Butterworths Scientific Publications. London, 1979.
4. VAN DER VECT, A.K. and other. *Journal Textile Research*, 26, pp. 9 (1956).
5. RÖDER, H.L. *Journal Textil Institute*, 44, T 247 (1953).
6. UNE — UO. 286-79 (1979).
7. *Practical Surfaces Analysis by AES and XPS*. Edited by D. Briggs and M.P. Seah. Witen and Sons. Chichester, New York, 1983.