



Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Instituto de Investigación en Comunicación Óptica

**Relación de las anisotropías ópticas en UV con la respuesta  
vibracional en MIR de PET en forma de películas**

**T E S I S**

Para obtener el grado de:

Maestra en Ciencias Aplicadas

Presenta

Juana Alejandra González Córdova

Asesores:

Dr. José Manuel Flores Camacho

Dr. Jorge Ortega Gallegos

San Luis Potosí S.L.P., 14 de Julio de 2017







**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Av. Dr. Salvador Nava Mtz. S/n Zona Universitaria C.P. 78290  
San Luis Potosí, S.L.P., México  
Teléfono 01(444) 826-23-16 - Fax 01(444) 826-23-84

www.fc.uaslp.mx

San Luis Potosí, S.L.P, a 23 de Junio del 2017.

**Dr. Esteban Cruz Hernández**  
Coordinador del Posgrado en Ciencias Aplicadas  
Presente

**ASUNTO: Examen Maestría**  
**Juana Alejandra González Córdova**

Por medio de la presente hacemos de su conocimiento nuestra aceptación para participar como jurado en el examen de grado de Maestría en Ciencias Aplicadas del estudiante **Juana Alejandra González Cordova**. Así mismo, le informamos que hemos leído el contenido de la tesis denominada: "Relación de las anisotropías ópticas en UV con la respuesta vibracional en MIR de PET en forma de películas". Consideramos a si mismo que cumple con los requisitos y calidad necesarios para que sea defendida en un examen previo, y sugerimos se programe tal examen el día 14 de julio del 2017 a las 12:00 Hrs. En el Auditorio del IICO- UASLP



POSGRADO EN  
CIENCIAS  
APLICADAS

*Atentamente:*

Asesor: **Dr. José Manuel Flores Camacho**

Co-Asesor: **Dr. Jorge Ortega Gallegos**

Sinodal: **Dr. Luis Felipe Lastras Martínez**

Sinodal: **Dr. David Ariza Flores**



**FACULTAD  
DE CIENCIAS**

Av. Dr. Salvador Nava Martínez S/N  
Zona Universitaria - CP 78290  
San Luis Potosí, S.L.P., México  
tel. (444) 826 2316 y 2321  
fax 826 2384  
www.uaslp.mx

*To keep your balance you must keep moving.*  
*Albert Einstein.*

*A mis padres Ofelia y Dolores*

# Agradecimientos

A mis padres: Ofelia Córdova y Dolores González, por siempre estar a mi lado apoyándome incondicionalmente, por motivarme a perseverar y ser constante en lo que quiero, a siempre luchar por mis sueños e ir por más. Gracias por su amor, trabajo y sacrificios en todos estos años, gracias a ustedes he llegado hasta aquí y convertirme en lo que hoy soy. Es un privilegio ser su hija, los amo.

Al Dr. Jose Manuel Flores Camacho por la oportunidad y confianza que me brindó en la realización de este proyecto de tesis, así como también por la paciencia que tuvo en explicarme cada detalle necesario para la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Jorge Ortega Gallegos por la paciencia, sugerencias y su minuciosa revisión de este trabajo.

A los señores José Joaquín Ramírez Rodríguez y Miguel Ángel Zúñiga Castillo por su ayuda en el taller mecánico en la elaboración de la prensa, pieza esencial para la realización de este trabajo, así como las adaptaciones para el elipsómetro.

A los sinodales por formar parte del comité evaluador de este trabajo.

Al personal administrativo, de biblioteca, de intendencia y de vigilancia, por el servicio brindado.

Al Dr. Pedro Gilberto Alvarado Leyva por su apoyo y motivación a lo largo de la maestría y por la oportunidad brindada en licenciatura.

A mis grandes amigas que quiero mucho, que siempre me han apoyado en cada etapa de mi vida, y que a pesar del tiempo y adversidades han estado conmigo, Myrna Villalobos y Patricia Martínez.

A mis compañeros de maestría Jasiel Solis, Ken castillo y Omar Ortiz.

A mis amigos del IICO Santiago, Erika, Emanuel, Vero, Ángel, Sandra, Saúl, Pancho, Gen, Pablo, Fines, Balta, Juan, Beto, a mi prima Ari y a mis amigos Edgardo Piña, Lore, Ray, Hugol y Moy los aprecio mucho, gracias por su constante motivación y palabras de aliento en los momentos difíciles de la realización de esta Tesis.

A la Maestra Myrna Eunice Martínez Cortes por sus enseñanzas durante mi educación secundaria, por su constante motivación y cariño.

A todos mis familiares por su constante motivación para la conclusión de esta tesis especialmente a mi tío el Dr. Teodoro Córdova Fraga quien es mi ejemplo a seguir en la ciencia y por su constante persistencia en que continúe estudiando.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante mis estudios de maestría.

# Resumen

El presente trabajo es un estudio de la correlación de las anisotropías ópticas en el ultravioleta con la respuesta vibracional en el Mediano Infrarrojo de PET en forma de películas.

En el cual se caracterizan películas de PET mediante las técnicas ópticas de espectroscopia Raman, espectroscopia de Reflectancia Diferencial (RDS) y elipsometría espectroscópica infrarroja (IRSE) tanto en modo de reflexión como de transmisión, con el objeto de analizar resonancias de los distintos grupos funcionales que conforman el monómero del PET bajo aplicación de esfuerzo tensil macroscópico uniaxial.

Se determina primero la anisotropía del tensor de polarizabilidad por medio de la dependencia azimutal de la señal Raman de la película en estado prístino. Posteriormente, se utiliza RDS e IRSE a diferentes ángulos de incidencia para analizar perturbaciones en la orientación de grupos funcionales representativos del polímero producidas por la aplicación gradual del mencionado esfuerzo uniaxial.

## Objetivo

El objetivo de este trabajo es estudiar la relación que existe entre los espectros obtenidos por medio de IRSE medido en el infrarrojo medio y espectroscopia Raman con las transiciones electrónicas en UV observadas por medio de RDS, la aplicación de esfuerzos uniaxiales sobre la muestra de PET, para de esta manera determinar la relación existente entre fenómenos que ocurren en ambas regiones espectrales se realiza por medio de deformación o reorientación de cada grupo funcional.

## Motivación

En este trabajo se quiere relacionar el estudio entre el infrarrojo medio y espectroscopia Raman con las transiciones electrónicas en UV observadas por medio de RDS, para de esta manera contribuir al estudio del cambio observado en las anisotropías ópticas de las películas de PET, las cuales se ven alteradas en el espectro, debido a la alteración en la orientación molecular bajo un esfuerzo uniaxial inducido.



# Índice general

Lista de figuras	10
Lista de tablas	15
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>16</b>
<b>2. MARCO TEÓRICO</b>	<b>18</b>
2.1. Teoría Orbital Molecular . . . . .	18
2.1.1. Aplicación de CLOA-OM para Moléculas poliatómicas . . . . .	19
2.1.2. El Método Hückel . . . . .	20
2.2. Modos de Vibración . . . . .	20
2.2.1. Modos Normales de vibración . . . . .	23
2.2.2. Reglas de selección de los modos de vibración . . . . .	25
2.2.2.1. Infrarrojo Activo . . . . .	25
2.2.2.2. Raman Activo . . . . .	26
<b>3. TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)</b>	<b>29</b>
3.1. Origen de los polímeros . . . . .	29
3.2. Características y propiedades de los polímeros . . . . .	30
3.2.1. Clasificación de los polímeros . . . . .	30
3.2.2. Polimerización del PET . . . . .	31
3.2.3. Compuestos del PET . . . . .	33
3.2.4. Características y Propiedades del PET . . . . .	35
3.3. Caracterizaciones previas . . . . .	36
<b>4. DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>	<b>38</b>
4.1. Técnicas espectroscópicas . . . . .	38
4.1.1. Espectroscopia Raman . . . . .	38
4.1.2. Espectroscopia de Reflectancia Diferencial . . . . .	41
4.1.3. Elipsometría espectroscópica en Infrarrojo . . . . .	43
4.1.3.1. Reflexión y Transmisión . . . . .	47
4.2. Técnicas complementarias . . . . .	48
4.2.1. Preparación de la muestra y Pulido . . . . .	48
4.2.2. Método de estiramiento . . . . .	49

---

<b>5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>51</b>
5.1. Espectroscopia Raman . . . . .	51
5.2. Espectroscopia de Reflectancia Diferencial . . . . .	60
5.3. Elipsometría espectroscópica en Infrarrojo . . . . .	63
5.3.1. PET mate . . . . .	63
5.3.1.1. Estiramiento en dirección a la máquina (MD) . . . . .	64
5.3.1.2. Estiramiento en dirección Transversal a la Máquina (TD) . . . . .	76
5.3.2. PET transparente . . . . .	86
5.3.2.1. Estiramiento aplicado a lo largo MD . . . . .	86
5.3.2.2. Estiramiento aplicado a lo largo de TD . . . . .	91
<b>6. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO</b>	<b>98</b>

# Índice de figuras

2.1. Monómero de PET. . . . .	20
2.2. Modos de vibracion C-H (a) Vibración de estiramiento simetrico (b) Vibración de estiramiento antisimetrico . . . . .	21
2.3. Modos de vibracion de $CH_2$ (a) Vibración de estiramiento simétrico, $\nu_s$ y (b) Vibración de estiramiento antisimétrico, $\nu_{as}$ . . . . .	22
2.4. Modos de vibracion $CH_2$ (a)vibración de Tijera(scissoring $\delta_t$ ) (b) Vibración de Balanceo (rocking $\rho_r$ ), donde $\alpha$ , $\beta$ corresponden al ángulo entre dos enlaces existentes y $\alpha'$ , $\beta'$ a la variación del ángulo entre un enlace C-H y el eje $x$ con respecto al átomo central, respectivamente, dentro del mismo plano. Los triangulos que se observan por debajo del eje $x$ hacen referencia a dentro del plano; indicado por medio del triangulo negro mientras que el enlace dirigido hacia fuera del plano de la superficie se indica con el triángulo punteado . . . . .	23
2.5. Modos de vibracion $CH_2$ (a)vibración de aleteo (Wagging $\rho_w$ ), donde $\alpha$ corresponde al ángulo de enlace C-H que aumenta y disminuye por que el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro en, con respecto al eje $z$ , es decir fuera del plano. (b) Vibración de torsión (twisting $\rho_t$ ) donde $\alpha$ , $\beta$ , $\alpha'$ y $\beta'$ corresponden al ángulo de enlace C-H aumenta y disminuye por que los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. En ambos casos los enlaces localizadas debajo del eje $x$ se encuentran fijos . . . . .	23
3.1. Grupos funcionales que forman el monómero del PET (etilenglicol y ácido tereftálico), y este es reproducido $n$ veces para formar el polímero. . . . .	31
3.2. Proceso de esterificación, utilizado para sintetizar el éster [16]. . . . .	32
3.3. Proceso de polimerización del PET [16]. . . . .	33
3.4. Especificación de los grupos funcionales que conforman el PET. . . . .	34
3.5. Orbitales moleculares del anillo de benceno [17]. . . . .	35
4.1. Esquema genérico de espectrómetro Raman, muestra un diagrama del funcionamiento del espectrómetro Raman, en el cual se incide sobre la muestra un haz de láser, para después pasar al monócronador de doble barrido, y así los datos obtenidos a un espectro. Para está medición se utilizó el equipo alpha300 de WITec, dicho espectrómetro cuenta con una rejilla de 600 líneas/mm y tres lentes objetivo que corresponden a x10, x50 y x100, y para la adquisición de datos se utilizó el software Control FOUR y para la extracción de datos Project FOUR. Donde previamente se deben realizar determinadas calibraciones para llevar a cabo la medición, tales como: el centro de la cámara CCD, número de adquisiciones y tiempo de integración [32]. Para este trabajo se utilizó la CCD centrada en $1455\text{ cm}^{-1}$ y $3000\text{ cm}^{-1}$ y 2000 acumulaciones con un tiempo de integración de 0.500 s. [26, 32]. . . . .	39
4.2. Tipos de ruidos más habituales, observados en un espectro Raman de una muestra de PET. . . . .	41

---

4.3.	Espectroscopía de Reflectancia Diferencia RDS, la cual mide la diferencia en reflectancia a incidencia normal entre dos polarizaciones de luz mutuamente ortogonales que yacen en el plano a la superficie (x,y).	41
4.4.	Arreglo experimental de un espectrómetro de reflectancia diferencial. Se emite un haz de luz de la fuente y este se hace pasar por un arreglo óptico para ser modulada, pasando por el polarizador tipo rochon, el PEM hasta incidir sobre la muestra, una vez en la muestra este haz es reflejado, hacia el analizador tipo rochon y arreglo óptico de espejos, hasta llegar al monócronador, pasando así al tubo fotomultiplicador, que convierte la luz a corriente, dicha corriente es detectado por un multímetro y un amplificador Lock-in, los cuales generan la señal RD, donde una vez hecho esto llega a la PC mediante un programa en Labview.	42
4.5.	Esta imagen muestra el anillo benceno el cual es un sistema de orbitales $\pi$ que se forma por la combinación lineal de los seis orbitales $2p$ asociados a los átomos de carbono. Además, se observa como ocurren las transiciones HOMO- LUMO para el anillo de benceno [35].	43
4.6.	Esquema de polarizaciones P y S y cambio de estado de lineal (luz incidente) a elíptica (luz reflejada).	44
4.7.	Diagrama de bloques de elipsómetro espectroscópico de compensador rotante, la luz de una lámpara Global pasa a través de un interferómetro de Michelson, óptica de enfoque, y la estrecha banda espectral de luz colimada pasa a través del polarizador para incidir sobre la muestra, misma que tiene como base un goniómetro de ángulo variable que es controlado por computadora, para así reflejar la luz en un ángulo oblicuo hacia afuera de la muestra para pasar a través del compensador rotante y analizador para finalmente entrar al detector [41]. Este arreglo, es el correspondiente para una medición por reflexión.	46
4.8.	Diagrama de bloques de elipsómetro espectroscópico de compensador rotante, con mismo funcionamiento que la figura 4.6, pero para transmisión	47
4.9.	Prensa utilizada en la realización de este trabajo de tesis, realizada en el taller del Instituto de Investigación en Comunicaci3n 3ptica (IICO). El n3mero 1, corresponde a las placas sobre las cuales es colocada la muestra, el n3mero 2 corresponde al tornillo de 1/4", grande de veinte hilos el cual se giro para ejercer el esfuerzo uniaxial, dado que al estar unido a la base del tornillo este hace ascender las placas.	49
4.10.	Funcionamiento general de la prensa, con una muestra de PET. En la figura de la derecha se muestra la prensa utilizada durante de este trabajo de tesis donde el n3mero 1, corresponde a las placas sobre las cuales es colocada la muestra y el n3mero 2 corresponde al tornillo de 1/4", grande de veinte hilos el cual se giro para ejercer el esfuerzo uniaxial, dado que al estar unido a la base del tornillo este hace ascender las placas. En el lado izquierdo se observa e esfuerzo uniaxial ejercido sobre una pel3cula de PET, donde las flechas rojas indican una deformaci3n del material y las flechas azules muestran el desplazamiento del esfuerzo uniaxial.	50
5.1.	Esquema de metodolog3a implementada en la realizaci3n de espectroscopia Raman a lo largo de MD y TD, las cuales son indicadas por las flechas rojas, la flecha curva que se encuentra debajo del objetivo indica la manera en que se giro la muestra para dicho experimento.	51
5.2.	Espectros Raman de PET mate, las mediciones se realizaron cada 15° de 0° a 165° con centro espectral en 1455 cm <sup>-1</sup> . Los n3meros indican las bandas localizadas, los cuales corresponden a : 1. $\delta_t(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ , 2. $\rho_t(\text{3ster})$ , 3. Anillo C-H definido en el plano, 4. $\pi(\text{Anillo C}-\text{H})$ , 5. Cadena plegada, 6. $\nu_s(\text{C}-\text{O glicol})$ , 7. Anillo en el plano, 8. $\rho_t(\text{CH}_2)$ , 9. 3ster en el plano, 10. 3ster definido en el plano, 11. $\delta_b(\text{CH}_2)$ , 12. Anillo definido 13. $\nu(\text{C}=\text{O})$ .	53
5.3.	Espectros Raman de PET mate. Las mediciones se realizaron cada 15° de 0° a 165° con centro espectral en 3000 cm <sup>-1</sup> . Las principales bandas en esta regi3n son: $\nu_s(\text{CH}_2)$ , $\nu(\text{C}-\text{H glicol})$ , $\nu(\text{C}-\text{H arom3tico})$ y enlace OH.	54
5.4.	An3lisis de la dependencia de azimutal de las bandas seleccionadas de PET mate, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.2 con centro espectral en 1455 cm <sup>-1</sup> . A1-A14 indican el nombre de la gr3fica correspondiente al n3mero de banda analizada.	55

---

5.5.	Análisis de la dependencia de azimutal de las bandas seleccionadas de PET mate, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.3 con centro espectral en $3000\text{ cm}^{-1}$ . A1-A4 indican el nombre de la gráfica correspondiente al número de banda analizada. . . . .	56
5.6.	Espectros Raman de PET transparente, las mediciones se realizaron cada $15^\circ$ de $0^\circ$ a $360^\circ$ con centro espectral en $1455\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	57
5.7.	Espectros Raman de PET transparente, las mediciones se realizaron cada $15^\circ$ de $0^\circ$ a $360^\circ$ con centro espectral en $3000\text{ cm}^{-1}$ . . . . .	58
5.8.	Análisis de la dependencia azimutal de las bandas seleccionadas de PET transparente, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.6 con centro espectral en $1455\text{ cm}^{-1}$ . A1-A14 indican el nombre de la gráfica correspondiente al número de banda analizada. . . . .	59
5.9.	Análisis de la dependencia azimutal de las bandas obtenidas del PET transparente, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.7 con centro espectral en $3000\text{ cm}^{-1}$ A1-A5 indican el nombre de la gráfica correspondiente al número de banda analizada. . . . .	59
5.10.	Espectros RDS de PET mate a lo largo de MD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición. . . . .	61
5.11.	Espectros RDS de PET mate a lo largo de TD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición. . . . .	62
5.12.	Espectros RDS de PET transparente a lo largo de MD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición. . . . .	62
5.13.	Espectros RDS de PET transparente a lo largo de TD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición. . . . .	63
5.14.	Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $25^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) Parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) Parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	65
5.15.	Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $40^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) Parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) Parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	67
5.16.	Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $55^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	69
5.17.	Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $70^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) Parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) Parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	71
5.18.	Análisis de la dependencia de la deformación aplicada $\delta$ con respecto a las frecuencias $\omega$ para ángulos de incidencia de $25^\circ$ , $40^\circ$ , $55^\circ$ y $70^\circ$ de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de estiramiento antisimétrico C-O glicol, $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$ .(b) Vibración de estiramiento C=O, $\nu(\text{C=O})$ . . . . .	72

5.19. Análisis de la dependencia de la deformación aplicada $\delta$ con respecto a las frecuencias $\omega$ para ángulos de incidencia de $40^\circ$ , $55^\circ$ y $70^\circ$ de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de aleteo, $\rho_w$ ( $\text{CH}_2$ ). (b) Anillo C-H+C=O definido fuera del plano, $\pi_p$ (C-H+C=O). . . . .	73
5.20. Análisis de la dependencia de la deformación aplicada $\delta$ con respecto a las frecuencias $\omega$ para ángulos de incidencia de $25^\circ$ , $40^\circ$ , $55^\circ$ y $70^\circ$ de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de estiramiento simétrico C-O glicol, $\nu_s$ (C-O glicol) para ángulos de incidencia de $25^\circ$ , $55^\circ$ y $70^\circ$ . (b) Vibración en el plano del anillo de éster, $\pi_p$ (éster) para ángulos de incidencia de $25^\circ$ , $40^\circ$ y $70^\circ$ . . . . .	73
5.21. Análisis de la dependencia de la deformación aplicada $\delta$ con respecto a las frecuencias $\omega$ para ángulos de incidencia de $25^\circ$ , $40^\circ$ , $55^\circ$ y $70^\circ$ de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración del anillo definido para ángulos de incidencia de $25^\circ$ y $40^\circ$ . (b) Anillo C-H definido fuera del plano, $\pi_f$ (C-H) para ángulos de incidencia de $55^\circ$ y $70^\circ$ . . . . .	74
5.22. Análisis de la dependencia de la deformación aplicada $\delta$ con respecto a las frecuencias $\omega$ para ángulos de incidencia de $40^\circ$ de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de torsión $\text{CH}_2$ , $\rho_t$ ( $\text{CH}_2$ ) (b) Vibración O-C-H glicol doblado, $\delta_b$ (O-C-H) . . . . .	75
5.23. Análisis de la dependencia de la deformación aplicada $\delta$ con respecto a las frecuencias $\omega$ para ángulos de incidencia de $55^\circ$ de la vibración del enlace C-C localizado para PET mate a lo largo de MD. . . . .	75
5.24. Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $25^\circ$ , para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) Parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	78
5.25. Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $40^\circ$ , para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) Parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	80
5.26. Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $55^\circ$ , para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) Parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	82
5.27. Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de $70^\circ$ , para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y $\delta$ corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real $\langle \epsilon_1 \rangle$ (b) Parte imaginaria $\langle \epsilon_2 \rangle$ . . . . .	84
5.28. Espectros obtenidos por t-IRSE en términos de $\psi$ , a un ángulo de $0^\circ$ en dirección MD, $\delta$ representa el esfuerzo uniaxial inducido sobre la muestra. . . . .	86
5.29. Espectros obtenidos por TIRSE en términos de $\Delta$ , a un ángulo de $0^\circ$ en dirección MD, $\delta$ representa el esfuerzo uniaxial inducido sobre la muestra. . . . .	87
5.30. Espectros obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $20^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de MD, la escala muestra la deformación longitudinalmente inducida. (a) espectros de $\psi$ (b) espectros de $\Delta$ . . . . .	88
5.31. Espectros obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $40^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de MD, la escala muestra la deformación longitudinalmente inducida. (a) espectros de $\psi$ (b) espectros de $\Delta$ . . . . .	89
5.32. Espectros obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $60^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de MD, la escala muestra la deformación longitudinalmente inducida. (a) espectros de $\psi$ (b) espectros de $\Delta$ . . . . .	90

---

5.33. Espectros de $\psi$ obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $0^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida $\delta$ a la muestra. . . . .	91
5.34. Espectros del cambio relativo de fase $\Delta$ por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $0^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida $\delta$ a la muestra. . . . .	92
5.35. Espectros de $\psi$ obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $20^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida $\delta$ a la muestra. . . . .	93
5.36. Espectros del cambio relativo de fase $\Delta$ por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $20^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida $\delta$ a la muestra. . . . .	94
5.37. Espectros de $\psi$ obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $40^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida $\delta$ a la muestra. . . . .	95
5.38. Espectros del cambio relativo de fase $\Delta$ por t-IRSE a un ángulo de incidencia de $40^\circ$ para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida $\delta$ a la muestra. . . . .	96

# Índice de tablas

5.1. La tabla muestra vibraciones debidas al anillo de benceno y al grupo de éster, y su rango espectral al cual se localiza. [22, 23] . . . . .	52
5.2. La tabla muestra vibraciones debidas al glicol, las abreviaciones usadas para la descripción de las vibraciones, la posición de los picos es en $\text{cm}^{-1}$ [4, 22] . . . . .	52
5.3. La tabla muestra vibraciones observadas en los espectros de PET mate y PET transparente, en el rango espectral de $1455 \text{ cm}^{-1}$ a $3000 \text{ cm}^{-1}$ [4, 22] . . . . .	60
5.4. La tabla muestra los modos vibracionales observados en los espectros de PET mate mate al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de la función pseudodiéctrica en términos de la deformación longitudinal $\delta$ de 0 a .50, para los ángulos antes mencionados . . . . .	76
5.5. La tabla muestra los modos vibracionales observados en los espectros de PET mate mate al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de la función pseudodiéctrica en términos de la deformación longitudinal $\delta$ de 0 a .50, para los ángulos antes mencionados. . . . .	85
5.6. La tabla muestra modos vibracionales observados en los espectros de PET transparente al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con respectivos números de onda obtenidos a través de t-IRSE en términos de $\psi$ y $\Delta$ , con respecto a la deformación longitudinal $\delta$ de 0 a 0.55, para los ángulos de incidencia antes mencionados. . . . .	90
5.7. La tabla muestra modos vibracionales observados en los espectros de PET transparente al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de TD, con respectivos números de onda obtenidos a través de t-IRSE en términos de $\psi$ y $\Delta$ , con respecto a la deformación longitudinal $\delta$ de 0 a 0.55, para los ángulos de incidencia antes mencionados. . . . .	97



# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

Una de las múltiples formas de realizar la caracterización de moléculas es mediante el uso de técnicas espectroscópicas [1].

Las espectroscopías en términos generales, son un conjunto de técnicas ampliamente utilizadas para poder determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra, algunas veces mediante la comparación de espectros conocidos. El análisis espectral permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética, y relacionarlas con los niveles de energía implicados en una transición cuántica. En los espectros de las propiedades ópticas de las moléculas se observan fenómenos como transiciones electrónicas, de banda banda, vibracionales y rotacionales, dependiendo del rango espectral. Existen varios tipos de espectroscopias, las cuales tienen en común que la radiación incide con intensidad  $I_0$  sobre un material, esta puede ser transmitida  $I_T$ , absorbida  $I_A$  o reflejada  $I_R$  por el material, las intensidades están relacionadas por la expresión de conservación

$$I_0 = I_T + I_A + I_R. \quad (1.1)$$

En la espectroscopía de transmisión, la señal reflejada en algunos casos es despreciable, y la absorción se determina por el decremento de la intensidad en función de la frecuencia, este tipo de intensidad es utilizada en muestras transparentes o poco absorbentes. En la espectroscopía de reflexión, la transmisión es despreciable y la absorción se determina por los cambios de  $I_R$  en la luz reflejada, por lo que esta es usada en muestras opacas. En este trabajo nos enfocamos en la región espectral infrarroja ( $\sim 3 - 30 \mu\text{m}$ ) [3], en el que la energía de dicha luz es apropiada para excitar las vibraciones de las moléculas. Al ser las energías rotacionales mas pequeñas que las vibracionales, la energía de la luz es necesaria para excitar las vibraciones y usualmente también excitar simultáneamente rotaciones en gases. Al hablar de “excitación” de rotación o vibración, hacemos referencia a que la molécula es promovida a un estado mayor de energía en el cual su frecuencia de rotación o amplitud de vibración aumenta; siendo este último el principal objeto de estudio. La espectroscopía infrarroja, en general, es una herramienta valiosa para el estudio de estructuras moleculares [4]. En este trabajo los espectros vibracionales son medidos por dos técnicas muy diferentes pero complementarias entre sí: elipsometría espectroscópica infrarroja (SE), por sus siglas en ingles) y espectroscopía Raman. Las energías asociadas con las vibraciones de los átomos en una molécula son cuantizadas y absorbidas por radiación electromagnética en la región de infrarrojo dando lugar a transiciones entre distintos estados vibratorios. Puesto que los átomos en una molécula están unidos entre sí por enlaces químicos, es común referirse a tales vibraciones como deformaciones de enlaces. Para una deformación de enlace particular sujeto a reglas de selección que se discutirán posteriormente (capítulo 2, sección 2.3.2) , la absorción se producirá cuando la frecuencia  $\nu$  de la luz incidente sea resonante con la diferencia de energía entre estados de vibración  $\Delta E_{if}$  descrita por:

$$\nu = \Delta E_{if}/h, \quad (1.2)$$

donde  $\Delta E_{i,f}$  es la diferencia de energía entre el nivel más alto y más bajo de energía vibracional para una deformación particular y  $h$  es la constante de Planck. La base de la espectroscopía infrarroja (IR) es que para un determinado tipo de deformación en el enlace,  $\Delta E$  dependerá de los átomos involucrados y de la fuerza y ángulo de sus enlaces. La absorción en el infrarrojo en un intervalo del espectro contiene una serie de diferentes absorciones. Cada tipo de absorción específico corresponde a una deformación de enlace particular y por esta razón en la aproximación la deformación se ve afectada por los otros átomos presentes en la molécula. La espectroscopia Raman es otra forma de espectroscopia vibracional, complementaria con la espectroscopia IR en la que los modos de enlaces de vibración activos en Raman tienen reglas de selección independientes de las IR. Esto es porque los estados vibracionales deben producir un cambio en la polarizabilidad (es decir distorsión geométrica) para Raman, pero por otro lado un cambio en el momento dipolar para IR. La espectroscopia Raman puede ser utilizada para identificar enlaces particulares y grupos funcionales en la estructura de un polímero de la misma manera como en la espectroscopia IR.

Otra de las técnicas de caracterización es la Espectroscopía de Anisotropías por reflexión (RAS, por sus siglas en inglés) o también conocida como Espectroscopía de Reflectancia Diferencial (RDS, por sus siglas en inglés), esta técnica se empleó en el rango Visible - Ultravioleta (Vis-UV). La energía de la luz en esta región espectral en el caso de materiales orgánicos, produce transiciones electrónicas entre orbitales moleculares, semejantes a las transiciones inter banda observadas en materiales semiconductores.

Esta técnica mide la diferencia en reflectancia ( $\Delta R$ ) a incidencia normal entre dos polarizaciones lineales mutuamente ortogonales en el plano de la superficie de la muestra. Por tanto dicha sonda se utilizó para calcular la diferencia en reflectancia a diferentes medidas de estiramiento del material PET (Tereftalato de Polietileno). Para este estudio se realizó el análisis de las técnicas de espectroscopía mencionadas anteriormente de dos muestras diferentes de PET, el primero es un tipo de PET "mate" (KronalinE) y el segundo corresponde a PET "laminado", dado que éste cuenta con un recubrimiento adherible tipo metálico. Se cortaron pequeñas tiras de 3 cm  $\times$  6 cm. Para la realización de los espectros Raman dichas muestras fueron previamente limpiadas con agua desionizada y alcohol isopropílico, con la finalidad de que la muestra no presentara impurezas que pudieran afectar la realización del espectro. Las primeras mediciones fueron realizadas sin aplicación de esfuerzo uniaxial. En una segunda fase del experimento, se aplica un esfuerzo uniaxial sobre las muestras de PET mediante el método de estiramiento: cabe mencionar que dicho método solo fue aplicado a las mediciones de RDS e IRSE. El objetivo de este trabajo es estudiar la relación entre los fenómenos observados en ambas regiones espectrales. Se realiza por medio de IRSE medido en el infrarrojo medio (MIR) y espectroscopia Raman con las transiciones electrónicas en UV observadas por medio de RDS, la aplicación de esfuerzos uniaxiales sobre la muestra de PET, para de esta manera determinar la deformación o reorientación de cada grupo funcional o bien de la celda cristalina.

El esquema en general de esta tesis es el siguiente: en el capítulo 1 se habla del fundamento teórico de las vibraciones moleculares, las principales teorías implementadas en estas vibraciones así como las principales características del IR activo y Raman activo. En el capítulo 2 se describe el fundamento de cada una de las técnicas de espectroscopia óptica modulada utilizadas en este trabajo que corresponden a Espectroscopia Raman, RDS e IRSE. En el capítulo 3 se detallarán las propiedades y características del material utilizado en este trabajo, PET. En el capítulo 4 será sobre el desarrollo experimental realizado con cada una de las técnicas de espectroscopia modulada. En el capítulo 5 se presentan los resultados experimentales obtenidos así como la discusión de los datos obtenidos; primero se discutirá lo relativo a los espectros obtenidos en Espectroscopia Raman del PET sin extrusión, después los resultados obtenidos por RDS y finalmente los datos obtenidos por IRSE de cada una de las muestras de PET antes mencionadas para estas dos últimas técnicas utilizando el método de extrusión. Finalmente en el capítulo 6 se muestran las conclusiones obtenidas y propuestas de trabajo a futuro.

## Capítulo 2

# MARCO TEÓRICO

El principal objeto de estudio en este trabajo son las transiciones vibracionales. Nos enfocaremos en el espectro de la región infrarroja limitándonos al rango espectral de  $\sim 1.5 \mu\text{m} - 30 \mu\text{m}$ , dado que la energía que posee esta luz excita las vibraciones en las moléculas. Al hablar de excitación de vibración, nos referimos a que la molécula es promovida a un estado de mayor energía en el que se aumenta la amplitud de vibración de alguno de los modos vibracionales particulares [2].

### 2.1. Teoría Orbital Molecular

La teoría Orbital Molecular dice que cuando los átomos forman moléculas, sus orbitales atómicos especialmente los de valencia pierden su individualidad y se transforman en orbitales moleculares lo cuales son orbitales que dejan de pertenecer a un solo núcleo para depender de dos o más núcleos [12].

El Hamiltoniano tendrá términos de energía cinética tanto de núcleos como de electrones, así como un término de la energía potencial describiendo la interacción electrostática para átomos de un electrón [1].

$$\mathcal{H} = -\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_n^2 - \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.1)$$

donde  $-\frac{\hbar^2}{2M}\nabla_n^2$  es el operador de energía cinética del núcleo,  $\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_e^2$  es el operador de energía cinética del electrón,  $-\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$  corresponde al operador de energía potencial de un electrón en el campo de un núcleo de número atómico  $Z$  en el que  $r$  es la distancia del electrón al núcleo.

Ahora la ecuación de Schrödinger electrónica tiene la forma

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}\right)\psi_e = E\psi_e, \quad (2.2)$$

donde  $\psi_e$  es la función de onda electrónica y  $\mu$  corresponde a la masa reducida del átomo. La reducción de la masa es casi igual a la masa del electrón ya que  $M$  es miles de veces más grande que  $m$ . El término  $-\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2$  da la energía cinética de una partícula de masa  $m$  moviéndose alrededor del núcleo

La función de onda  $\psi(r, \theta, \phi)$  es llamado Orbital Atómico hidrogenoide y describe el comportamiento de un electrón con respecto al núcleo.

Para átomos de un electrón, la energía del orbital es determinada por

$$E_n = \frac{Z^2 e^4}{8\epsilon_0^2 h^2 n^2}, \quad (2.3)$$

el cálculo de las funciones de onda de átomos con más de un electrón es ciertamente complejo ya que la repulsión entre los electrones debe ser considerada así como la atracción entre los electrones y el núcleo. La energía del orbital atómico de un solo electrón depende únicamente de  $n$ , mientras que la energía de un orbital atómico de más de un electrón depende de ambos números cuánticos  $n$  y  $l$ , los cuales nos indica el nivel o periodo al que pertenece el elemento y el tipo de orbital ( $l = 0$ , orbital s,  $l = 1$ , orbital p,  $l = 2$ , orbital d) respectivamente.

### 2.1.1. Aplicación de CLOA-OM para Moléculas poliatómicas

Para moléculas poliatómicas, la aplicación del método CLOA-OM (Combinación Lineal de Orbitales Atómicos - Orbitales Moleculares), resulta ser la más simple, por lo que, en general se puede considerar que su forma y orientación mantienen cierta similitud con la de los orbitales atómicos correspondientes. Utilizando el método CLOA-OM, construiremos un paquete de orbitales moleculares para varios átomos. Hay varios principios que guían la construcción de orbitales moleculares. Uno es que el orden para dos orbitales de un orbital molecular, deben tener la misma simetría alrededor del eje internuclear. Y un segundo hecho es que la combinación de orbitales de energías muy diferentes conducen solamente a interacciones pequeñas. Sin embargo lo principal, es el hecho que cada posible orbital molecular debe formar una base para alguna representación irreducible del grupo puntual de la molécula. Esto indica que las funciones de onda electrónica deben formar bases para representaciones irreducibles. Comenzando con un número dado de orbitales atómicos, debemos generar el mismo número de orbitales moleculares [3]. Las moléculas están formadas por un número definido de átomos iguales o diferentes, unidos por enlaces químicos, y son la menor porción de materia que puede presentarse en forma libre y estable [5].

De acuerdo a la cantidad de átomos que formen la molécula se clasifican en :

- Moléculas Diatómicas
- Moléculas Poliatómicas
  - lineales
  - no lineales
    - anillos
    - otras

En este trabajo nos enfocaremos en las moléculas poliatómicas, dentro de la cuales encontramos al monómero del PET (Ver figura 2.1).

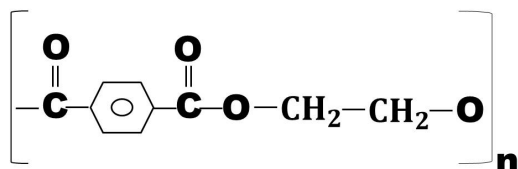


Figura 2.1: Monómero de PET.

### 2.1.2. El Método Hückel

El método Hückel es utilizado para sistemas de electrones con orbitales<sup>1 2</sup>  $\pi$  y  $\sigma$ , ya que considera la separación orbital entre estos. En el caso específico del etileno, por ejemplo, encontramos un paquete de orbitales enlazantes  $\sigma$  inferior a la energía del orbital  $\pi$ , donde el orbital  $\pi$  será antienlazante si la energía es mayor a este orbital, y a energías mucho mayores serán orbitales antienlazantes  $\sigma$ . Los orbitales llenos más altos y los desocupados más bajos corresponden a orbitales  $\pi$ , siendo estos los orbitales más importantes para espectroscopía.

## 2.2. Modos de Vibración

Dado que las moléculas diatómicas solo tienen una vibración estas son más simples de estudiar [3]. En moléculas poliatómicas, la situación es complicada ya que todos los núcleos cambian nuestros osciladores armónicos. Sin embargo, podemos observar que cualquier vibración complicada de una molécula puede ser expresada como una superposición de un número de *modos normales de vibración*<sup>3</sup> que son completamente diferentes entre sí [9]. Para visualizar las vibraciones normales, consideremos un modelo de tres átomos, en una molécula lineal como el  $CO_2$ , donde estos átomos son representados por tres esferas, pensando en proporción a sus pesos atómicos, estos son unidos por un resorte de una longitud apropiada. Ahora supongamos que los enlaces  $C - O$  son estirados y liberados simultáneamente, por lo que las esferas se mueven hacia atrás y hacia adelante a lo largo de la dirección de enlace, produciendo así una de las vibraciones normales de este modelo, la cual corresponde a *Vibración de estiramiento simétrico* (en fase). Ahora, si estiramos un enlace  $C - O$  y encogemos el otro, y

<sup>1</sup>Los orbitales  $\pi$  son los orbitales enlazantes donde los lóbulos de un orbital involucrado en el enlace se interaccionan con dos lóbulos del otro orbital involucrado, los cuales tienen la misma simetría de los orbitales  $p$

<sup>2</sup>Los orbitales  $\sigma$  son los orbitales moleculares enlazantes para la molécula que tiene una forma elipsoidal, es decir, que es simétrica al eje de unión de los dos núcleos, y se forma por interacción de dos orbitales atómicos tipo  $s$  y  $p$ .

<sup>3</sup>Un modo normal de vibración es una molecular que está vibrando como un todo de una forma aparentemente caótica. Sin embargo, esa vibración general puede describirse como una combinación de vibraciones relativamente simples. Estas se distinguen por:

a) Tener una simetría simple

b) Poder ser descritas como movimientos, es decir, todos los átomos pasan por su posición de equilibrio simultáneamente.

Por lo que los modos de vibración no solo es un truco matemático para facilitar el análisis de vibración, como cada modo tiene su frecuencia característica, también se puede separar físicamente.

liberamos todas las esferas simultáneamente, esta es otra vibración normal y corresponde a la *Vibración de estiramiento antisimétrico* (fuera de fase) (ver figura 2.2).

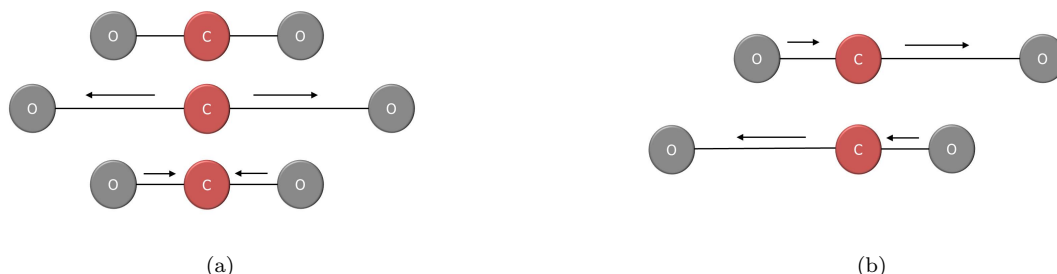


Figura 2.2: Modos de vibración C-H (a) Vibración de estiramiento simétrico (b) Vibración de estiramiento antisimétrico

Ya que cada átomo puede trasladarse en tres dimensiones  $(x, y, z)$ , una molécula de  $N$ -átomos tiene  $3N$  grados de libertad de movimiento. Sin embargo los  $3N$  incluye seis grados de libertad que corresponden a los movimientos de traslación es decir, aquellos en los que se consideran solo movimientos relativos entre átomos (o internos a la molécula) de la molécula en tres direcciones y movimientos de rotación. Así, los grados de libertad vibratorios netos son  $3N - 6$ . En el caso de moléculas lineales, este resulta  $3N - 5$  debido a que no hay rotación alrededor del eje molecular. Considerando nuevamente el ejemplo del  $CO_2$ , tenemos  $3 \times 3 - 5 = 4$  vibraciones normales. Es importante resaltar que si tenemos dos vibraciones normales equivalentes, (por ejemplo: los estiramientos de  $CO_2$ , ver figura 2.2) estas tendrán la misma frecuencia de vibración. Este paquete será llamado *Vibración doblemente degenerada*.

El estudio de los modos vibracionales para el caso particular de moléculas poliatómicas resulta ser un tanto complejo, sin embargo estos movimientos pueden ser resueltos como una resolución de un número limitado de movimientos fundamentales llamados *Modos normales de vibración*. En general una molécula con  $N$  átomos tendrá  $3N - 6$  modos normales de vibración [3].

Estas vibraciones se llevan a cabo a nivel molecular, donde tal vibración afecta a varios átomos en una molécula. Algunas de estas vibraciones son localizadas en un grupo funcional únicamente, mientras que otras se extienden por toda la molécula. Existen vibraciones de modos particulares que ocurren en regiones características del espectro y pueden ser distinguidas de otras transiciones. Supongamos que cada modo de vibración de la molécula está descrito por la función de onda  $\psi_i(\nu_i)$ , donde el subíndice  $i$  significa que estamos tratando con el  $i$ -ésimo modo normal y  $\nu_i$  es el número cuántico vibracional de ese modo. Por lo tanto es necesario hacer uso de las reglas de selección; éstas nos dicen cuales son las transiciones que podríamos esperar ver en el espectro, mas estas no predicen la amplitud. Únicamente nos dice cuales transiciones se espera que tengan intensidad cero y cuales no. Por lo que serán prohibidas las transiciones con intensidad cero y serán permitidas las que tengan intensidad distinta de cero (solo en aproximaciones de oscilador armónico).

Incluso, la espectroscopía vibracional es utilizada para distinguir los posibles isómeros<sup>4</sup> de un compuesto. Podemos clasificar estas vibraciones en dos tipos básicos: vibración de extensión y vibración de doblamiento.

La vibración de extensión supone un cambio en la distancia interatómica a lo largo del eje de enlace entre dos átomos y es clasificada en dos tipos, estiramiento simétrico y estiramiento antisimétrico (ver figura 2.3).

La vibración de doblamiento es caracterizada por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y a su vez se puede clasificar en cuatro tipos: tijera, balanceo, aleteo y torsión [10].

<sup>4</sup>Los isómeros son compuestos que tiene la misma composición atómica pero diferente formula estructural.

Un ejemplo es, el  $\text{CH}_2$  el cual es encontrado comúnmente en compuestos orgánicos, como el PET, que al estar enlazado a otros átomos, genera distintas formas de vibración de estos, los cuales son clasificadas en simétricas y antisimétricas. En el caso de extensión encontramos la “vibración de estiramiento simétrico” (symmetric stretching,  $\nu_s$ ) y la “vibración de estiramiento antisimétrico” (antisymmetric stretching,  $\nu_{as}$ ), ver figura 2.3. Mientras que para el caso de las flexiones simétricas dentro del plano encontramos la “vibración de tijera” (scissoring, symmetric stretching,  $\delta_t$ ), y en el antisimétrico encontramos la “vibración de balanceo” (rocking,  $\rho_r$ ), ver figura 2.4 y en el doblamiento fuera del plano del grupo funcional encontramos la “vibración de aleteo” (wagging,  $\rho_w$ ) mientras que en el doblamiento fuera del plano del grupo funcional encontramos la “vibración de torsión” [(twisting,  $\rho_t$ ), ver figura 2.5]. Los modos descritos anteriormente hacen referencia a la molécula de  $\text{CH}_2$  actuando como parte de una molécula más grande, los enlaces con la molécula “padre” se ilustran en las figuras 2.4(b) y 2.5(a)-(b).

Si la molécula se presentara de manera libre, como un estado gaseoso, los únicos modos posibles serían las descritas en las figuras 2.3 (a)-(b) y 2.4(a). En el caso de doblamientos, únicamente el modo  $\delta_b$  puede ser excitado.

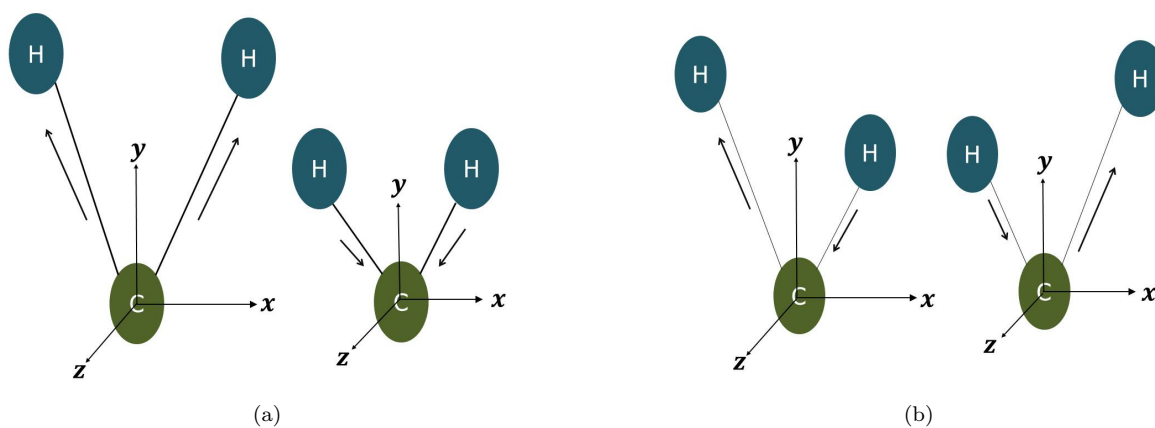


Figura 2.3: Modos de vibración de  $\text{CH}_2$  (a) Vibración de estiramiento simétrico,  $\nu_s$  y (b) Vibración de estiramiento antisimétrico,  $\nu_{as}$ .

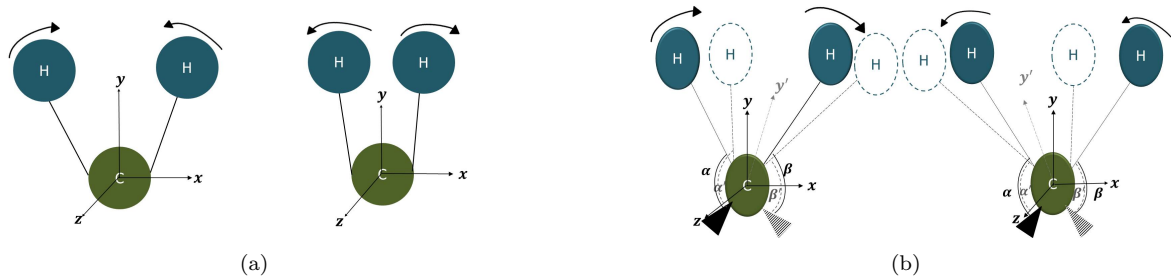


Figura 2.4: Modos de vibracion  $CH_2$  (a)vibración de Tijera(scissoring  $\delta_t$ ) (b) Vibración de Balanceo (rocking  $\rho_r$ ), donde  $\alpha, \beta$  corresponden al ángulo entre dos enlaces existentes y  $\alpha', \beta'$  a la variación del ángulo entre un enlace C-H y el eje  $x$  con respecto al átomo central, respectivamente, dentro del mismo plano. Los triángulos que se observan por debajo del eje  $x$  hacen referencia a dentro del plano; indicado por medio del triángulo negro mientras que el enlace dirigido hacia fuera del plano de la superficie se indica con el triángulo punteado .

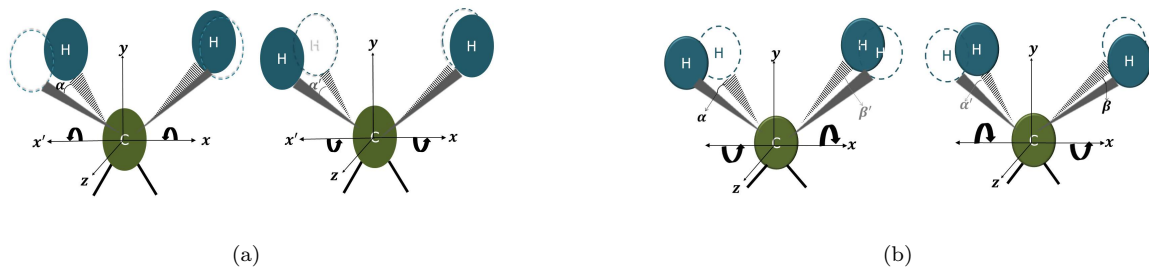


Figura 2.5: Modos de vibracion  $CH_2$  (a)vibración de aleteo (Wagging  $\rho_w$ ), donde  $\alpha$  corresponde al ángulo de enlace C-H que aumenta y disminuye por que el átomo central se acerca a uno de los dos extremos y por tanto se aleja del otro en, con respecto al eje  $z$ , es decir fuera del plano. (b) Vibración de torsión (twisting  $\rho_t$ ) donde  $\alpha, \beta, \alpha'$  y  $\beta'$  corresponden al ángulo de enlace C-H aumenta y disminuye por que los dos átomos de los extremos se acercan o se alejan entre ellos. En ambos casos los enlaces localizadas debajo del eje  $x$  se encuentran fijos

### 2.2.1. Modos Normales de vibración

En las vibraciones de una molécula poliatómica participan todos los átomos. De manera tal que si un enlace de una molécula es excitado vibracionalmente, la energía de vibración rápidamente será transferida a otro enlace a través del átomo central [1].

La energía potencial  $V$  de una molécula poliatómica depende de los desplazamientos de los átomos desde su posición de equilibrio. Para desplazamientos pequeños podemos expandir en una serie de Taylor en 3D alrededor de la posición de equilibrio como

$$V = V_0 + \sum_i \left. \frac{\partial V}{\partial x_i} \right|_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0 x_i x_j + \dots, \quad (2.4)$$

Para una molécula de  $N$  átomos con 3 grados de libertad cada uno, el paquete de  $3N$  coordenadas cartesianas de desplazamiento para los  $N$  átomos con  $i = 1, 2, \dots, 3N$ . ; donde  $x_i(x_j)$  son las coordenadas de los núcleos



medidas desde el equilibrio y el subíndice cero indica el estado de equilibrio de la molécula.  $V_0$  es una constante, la cual podemos considerar como el cero de referencia, ya que es la energía potencial correspondiente al estado de equilibrio. El término  $\partial V/\partial x_i|_0$  (solo si  $x_i = x_0$ ) corresponde al mínimo de la curva de la energía potencial y por lo tanto también es cero. Por lo que, para pequeños desplazamientos medidos desde el equilibrio energía potencial queda como

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} k_{i,j} x_i x_j, \quad k_{i,j} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right|_0, \quad (2.5)$$

aquí  $k_{i,j}$  es una constante de fuerza generalizada. Un átomo desplazado debe influenciar a la fuerza restauradora experimentada por otro.

La mayoría de las vibraciones moleculares a temperatura ambiente se producen con su energía en el punto cero. Supongamos que cada modo de vibración está descrito por la función de onda  $\psi_i(\nu_i)$ . Donde el subíndice  $i$  significa que estamos tratando con el  $i$ -ésimo modo normal y  $\nu_i$  es el número cuántico vibracional de ese modo. Como primer paso introducimos las coordenadas de masa-ponderada, las cuales nos permiten describir vibraciones como un solo número, estas son definidas como  $q_i$ ,

$$q_i = m_i^{1/2} x_i, \quad (2.6)$$

donde  $m_i$  es la masa del  $i$ -ésimo átomo desplazado por  $x_i$ . Así la energía potencial resulta en

$$V = \frac{1}{2} \sum_{i,j} K_{i,j} q_i q_j, \quad K_{i,j} = \left. \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right|_0, \quad (2.7)$$

mientras que la energía cinética de todos los átomos pueden expresarse como

$$E_k = \frac{1}{2} \sum_i m_i \dot{x}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2, \quad (2.8)$$

donde el punto indica la derivada con respecto al tiempo. Por otra parte las combinaciones lineales de las coordenadas normales  $q_i$  que logran una separación de modos llamados coordenadas normales  $Q_i$ . Las vibraciones que corresponden a desplazamientos a lo largo de estas coordenadas normales son llamadas modos normales de vibración de la molécula.

El operador Hamiltoniano en la representación de la posición en este nuevo sistema es:

$$H_i = -\frac{1}{2} \hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i Q_i^2, \quad (2.9)$$

donde a través de  $q_i$  las masas aparecen implícitamente. Dado que  $V$  es independiente de  $t$  así, el Hamiltoniano permite realizar una separación de variables, la función de onda vibracional es un producto de funciones de onda para cada modo normal [1]

$$\psi = \psi_{\nu_1}(Q_1) \psi_{\nu_2}(Q_2) \cdots = \prod_i \psi_{\nu_i}(Q_i), \quad (2.10)$$

hay  $3N - 6$  factores para una molécula no lineal y  $3N - 5$  para una molécula lineal. Cada factor satisface por sí mismo la ecuación de Schrödinger, la cual, para las nuevas coordenadas  $Q_i$  tiene la forma

$$-\frac{1}{2} \hbar^2 \frac{\partial^2 \psi(Q_i)}{\partial Q_i^2} + \frac{1}{2} \lambda_i^2 Q_i^2 \psi(Q_i) = E \psi(Q_i), \quad (2.11)$$

que es la ecuación para el oscilador armónico de masa y constante de fuerza unitaria  $\lambda_i$ , donde cada modo  $i$ , tendrá su propio oscilador. Estrictamente los modos de vibración deben ser descritos, aun en la aproximación armónica, como osciladores tridimensionales  $(x, y, z)$ . La introducción de una nueva coordenada  $Q$  permite, además de trabajar independientemente con cada modo  $i$ ; tratar el problema como un oscilador armónico unidimensional. Por lo que los niveles de energía de un modo con frecuencia de vibración  $\omega_i$  y número cuántico  $\nu_i$  del  $i$ -ésimo modo normal son

$$E_{\nu_i} = \left( \nu_i + \frac{1}{2} \right) \hbar \omega_i, \quad \omega_i = \left( \frac{K_i}{m} \right)^{1/2}, \quad (2.12)$$

donde  $\nu_i = 0, 1, 2, \dots$  para cierta  $i$  fija y  $K_i$  es la misma de la ecuación 2.7. Las funciones de onda son

$$\psi_{\nu_i}(Q_i) = N_{\nu_i} H_{\nu_i}(\alpha_i Q_i) e^{-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2}, \quad \alpha_i = \left( \frac{\omega_i}{\hbar} \right)^{1/2}, \quad (2.13)$$

donde  $N_{\nu_i}$  es una constante de normalización y  $H_{\nu_i}$  corresponde al  $\nu_i$ -ésimo polinomio de Hermite. Un estado vibracional en general es  $|\nu_1 \nu_2 \dots\rangle$ , con  $\nu_1, \nu_2, \dots$  los números cuánticos de los modos  $i = 1, 2, \dots$ . Como consecuencia, las funciones de onda del estado base vibracional es un producto de funciones Gaussianas ya que  $H_0(\alpha Q) = 1$

$$\Psi_0 = \tilde{N} \prod_i e^{-\alpha_i^2 Q_i^2 / 2} = N e^{-\bar{Q}^2 / 2}, \quad \bar{Q}^2 = \sum_i \alpha_i^2 Q_i^2, \quad (2.14)$$

donde  $\tilde{N}$  es el producto de todas las constantes de normalización de todos los modos. Su importancia se encuentra en que, en la aproximación del oscilador armónico, la función de onda vibracional del estado base de una molécula es totalmente simétrica bajo todas las operaciones simétricas del grupo puntual de la molécula.

### 2.2.2. Reglas de selección de los modos de vibración

Si tenemos una molécula de tres modos de vibración, la función de onda total vibracional estará bien aproximada por el producto de las funciones de onda de cada modo normal como

$$\psi_{vib} = \psi_1(\nu_1) \psi_2(\nu_2) \psi_3(\nu_3), \quad (2.15)$$

podemos expresar una excitación del estado base al primer estado excitado como sigue:

$$\psi_1(0) \psi_2(0) \psi_3(0) \rightarrow \psi_1(1) \psi_2(0) \psi_3(0). \quad (2.16)$$

Si  $\nu_1$  y  $\nu_2$  son excitados simultáneamente, escribiremos [3]

$$\psi_1(0) \psi_2(0) \psi_3(0) \rightarrow \psi_1(1) \psi_2(1) \psi_3(0), \quad (2.17)$$

Las transiciones previstas para ser observadas en el espectro IR se llaman Infrarrojo activas mientras que las esperadas en Raman son llamadas Raman activas. Por ahora basta decir que las reglas de selección para dichos espectros dependerán de la simetría de la molécula y de la polarización de la luz incidente. Algunas transiciones pueden ser comunes en ambos espectros, mientras que algunas que aparecen en un espectro no aparecen en otro. Estos espectros Infrarrojo activo y Raman activo son detallados más adelante en esta sección.

#### 2.2.2.1. Infrarrojo Activo

Una transición vibracional es Infrarroja (IR) activa si el momento dipolar de la molécula cambia en magnitud, dirección y/o sentido durante la vibración. Usando la definición de momento dipolar  $\mu = ex$ , la integral del

momento de transición para la transición  $\nu \rightarrow \nu'$  será:

$$M_{\nu\nu'} = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^*(\nu') \mu \psi(\nu) dx, \quad (2.18)$$

En el caso de vibraciones de etileno, los modos simétricos totales no tienen cambios en el momento dipolar y no serán IR activas. Sin embargo, si las vibraciones tienen cambio en el momento dipolar será IR activo. La regla de selección en infrarrojo implica que para una molécula poliatómica es necesario asociar un componente eléctrico dipolar, el cual debe estar dado en coordenadas cartesianas. Por ejemplo, la componente  $x$  del momento dipolar total sería:

$$\mu_x = \sum_i e_i x_i, \quad (2.19)$$

donde  $e_i$  y  $x_i$  son respectivamente, la carga y la coordenada  $x$  del  $i$ -ésimo átomo. Por tanto tendremos  $x$  componentes cartesianas del momento dipolar para cualquier molécula. Si alguna de estas componentes cambia durante la vibración, la transición fundamental será infrarrojo activo.

Sabemos que la probabilidad de transición es proporcional al cuadrado de la integral del momento de transición

$$\text{Probabilidad de Transición} \propto M_{\nu\nu'}^2 = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(\nu') \hat{\mu} \psi(\nu) d\tau \right]^2, \quad (2.20)$$

una transición es permitida si  $M_{\nu\nu'} \neq 0$ .  $\hat{\mu}$  será el operador de momento dipolar en tres dimensiones dado por:

$$\hat{\mu} = \sum_i (e_i x_i + e_i y_i + e_i z_i), \quad (2.21)$$

por lo tanto  $\mu$  tiene tres componentes las cuales transformamos como  $x, y, z$ .

El momento dipolar molecular depende de un desplazamiento arbitrario como sigue:

$$\mu = \mu_0 + \sum_i \left[ \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} + \frac{\partial^2 \mu}{\partial Q_i^2} + \frac{\partial^3 \mu}{\partial Q_i^3} + \dots \right]_0 Q_i, \quad (2.22)$$

despreciando los términos de orden superior para  $\mu$ , queda

$$\mu = \mu_0 + \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right|_0 Q_i, \quad (2.23)$$

resulta que el momento de transición dipolar-eléctrica para la excitación individual de un solo modo  $i$ , será

$$\langle 00 \dots \nu_i \dots 0 | \mu | 00 \dots \nu_i \dots \rangle = \left. \frac{\partial \mu}{\partial Q_i} \right|_0 \langle \nu_i' | Q_i | \nu_i \rangle, \quad (2.24)$$

donde la transición fundamental de un solo modo es la transición de  $\nu_i = 0$  a  $\nu_i' = 1$ . En un caso simple es fácil saber si  $\mu$  varía con respecto al desplazamiento a lo largo de las coordenadas normales y por tanto si  $(\frac{\partial \mu}{\partial Q_i})_0 \neq 0$  se dice que son IR activos si pueden contribuir al espectro de absorción o emisión. La mayor parte de los espectros infrarrojos muestran más de las bandas predichas por los estados fundamentales [1].

### 2.2.2.2. Raman Activo

La espectroscopía Raman es una técnica no destructiva que proporciona información química y estructural de materiales a nivel molecular [6, 7, 8]. Dicho análisis se basa en la examinación de la luz dispersada inelásticamente

por la muestra. La dispersión de la luz consiste en dos tipos: la primera corresponde a la dispersión Rayleigh, la cual tiene la misma frecuencia que el haz incidente ( $\nu_0$ ), y la otra llamada dispersión Raman la cual es muy débil ( $\sim 10^{-5}$  del haz incidente) y tiene frecuencias  $\Delta E = h|\nu_0 - \nu_i|$  donde  $\nu_i$  es la frecuencia vibracional de una molécula.  $\nu_0$  puede estar en cualquier región del espectro pero la diferencia  $|\nu_0 - \nu_i|$  es una frecuencia vibracional que se encuentra en el infrarrojo. [9]

Para discutir Raman activo, es importante entender la naturaleza de la polarizabilidad ( $\alpha$ ). Cuando una molécula es colocada en un campo eléctrico (representado por la fuente monocromática de luz láser incidiendo sobre la muestra), la molécula sufre una distorsión ya que los núcleos cargados positivamente son atraídos hacia el polo negativo, y los electrones hacia el polo positivo. Estos producen un momento dipolar inducido por unidad de volumen ( $P$ ) dado por:

$$P = \alpha E \quad (2.25)$$

Donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la molécula, debida al campo eléctrico y la habilidad para adquirir un momento dipolar. Sin embargo, en moléculas reales, tal relación simple no se mantiene puesto que tanto  $P$  y  $E$  son vectores que consisten en tres componentes en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Una transición es Raman activa si la polarizabilidad  $\alpha$  de la molécula cambia durante la vibración. En las reglas de selección para Raman  $\Delta\alpha$  debe ser diferente de cero para producir dispersión Raman.

Las vibraciones moleculares en los procesos Raman no son necesariamente los mismos que los excitados por absorción IR. Por lo tanto los espectros IR y Raman de una muestra en general se verán diferentes y se complementan entre sí, para tener así una imagen completa de los estados vibracionales de un compuesto.

Un campo eléctrico en dirección  $x$  no solo induce un dipolo en esa dirección, también en  $y$  y  $z$ . Representamos esto haciendo  $\alpha$  un tensor:

$$\begin{aligned} P(x) &= \alpha_{xx}E_x + \alpha_{xy}E_y + \alpha_{xz}E_z, \\ P(y) &= \alpha_{yx}E_x + \alpha_{yy}E_y + \alpha_{yz}E_z, \\ P(z) &= \alpha_{zx}E_x + \alpha_{zy}E_y + \alpha_{zz}E_z, \end{aligned} \quad (2.26)$$

$$\begin{bmatrix} P(x) \\ P(y) \\ P(z) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix}, \quad (2.27)$$

el tensor es simétrico, con  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  ( $i, j = x, y, z$ ) Una transición es Raman activa si uno de los componentes independientes del tensor de polarizabilidad de la molécula cambia durante la vibración.

Sabemos que cada coordenada normal  $q$ , de una molécula poliatómica forma una base para una representación irreducible.<sup>5</sup> Si  $q_i$  forma una base para una representación irreducible no degenerada, entonces todas las operaciones simétricas del mismo grupo toman  $q_i$  a sí mismos. Sabemos que la probabilidad de transición es proporcional al cuadrado de la integral del momento de transición.

$$\text{Probabilidad de Transición} \propto M_{vv'}^2 = \left[ \int_{-\infty}^{\infty} \psi^*(v') \hat{\mu} \psi(v) d\tau \right]^2, \quad (2.28)$$

donde tal transición será permitida si  $M_{vv'} \neq 0$ .

Las reglas de selección nos indican cuales transiciones son permitidas en los espectros Raman, cuales se derivan fácilmente cuando se conocen las simetrías de  $\psi(v')$ ,  $\psi(v)$  y  $\alpha$ . Si el producto de las representaciones irreducibles de las funciones de onda  $\psi(v')$  y  $\psi(v)$  representado como  $\Gamma[\psi(v')] \times \Gamma(\hat{\alpha}) \times \Gamma[\psi(v)]$  contiene la representación irreducible totalmente simétrica del grupo puntual de la molécula, entonces la transición  $v \rightarrow v'$  es Raman

<sup>5</sup>Son los números, representados en una fila de una tabla de caracteres, que indican los cambios de una propiedad de una molécula.

activo. Es importante resaltar que si encontramos bandas fuertes a la misma frecuencia en el IR y Raman de un compuesto, los cambios son que el compuesto no tiene centro de simetría [3].

Para poder determinar si es Raman activo una vibración, es necesario aplicar las reglas de selección a cada vibración normal.

Este origen puede ser apreciado por un argumento clásico en el cual consideramos el momento dipolar inducido en una molécula por un campo electromagnético dependiente del tiempo:

$$\mu(t) = \alpha(t)\beta(t) = 2\alpha(t)E_0 \cos \omega t, \quad (2.29)$$

si la polarizabilidad de la molécula cambia entre la polarizabilidad mínima  $\alpha_{min}$  y polarizabilidad máxima  $\alpha_{max}$  a una frecuencia  $\omega_{int}$ , como resultado de esta vibración, podemos escribir:

$$\mu(t) = 2\left(\alpha + \frac{1}{2}\Delta\alpha \cos \omega_i t\right)E_0 \cos \omega t, \quad (2.30)$$

donde la  $\alpha$  corresponde a la polarizabilidad,  $\Delta\alpha = \alpha_{max} - \alpha_{min}$  y  $\omega_i$  es la frecuencia del  $i$ -ésimo modo de vibración. Esto produce una expansión:

$$\mu(t) = 2\alpha E_0 \cos \omega t + \frac{1}{2}\Delta\alpha E_0 [\cos(\omega + \omega_{int})t + \cos(\omega - \omega_{int})t], \quad (2.31)$$

esto tiene un momento dipolar inducido de tres componentes: El primer termino de la derecha tiene la frecuencia de incidencia y proporciona la línea Rayleigh no desplazada en el espectro Raman. Mientras que los otros dos componentes se desplazan a la frecuencia en la que el movimiento molecular hace que oscile la polarizabilidad y dé origen a las líneas Stokes y anti-Stokes con frecuencias  $\omega - \omega_i$  y  $\omega + \omega_i$ , respectivamente. Las frecuencias Stokes y anti-Stokes se presentan solo si,  $\Delta\alpha \neq 0$ , entonces podemos inferir la siguiente regla de selección [1]

1. Las transiciones Raman vibracionales requieren que la polarizabilidad cambie a medida que la molécula vibra.

Finalmente algunas características de espectroscopía Raman son:

- Las vibraciones en general son fuertes en Raman si el enlace es covalente.
- Las vibraciones de flexión generalmente son más débiles que las vibraciones de estiramiento en el espectro Raman [3].

## Capítulo 3

# TEREFTALATO DE POLIETILENO (PET)

En este capítulo se presenta los antecedentes históricos, propiedades y características del material utilizado en este trabajo, Tereftalato de Polietileno (PET).

### 3.1. Origen de los polímeros

Los polímeros han existido en forma natural desde el inicio de la vida, y se pueden mencionar algunos ejemplos como ADN, proteínas y polisacáridos [13].

En 1839, Charles Goodyear descubrió que las propiedades elásticas del caucho natural podían ser mejoradas y su pegajosidad eliminada, al calentarse con azufre.

En 1846 Christian Schönbein preparó la nitrocelulosa o nitrato de celulosa, reconociendo el valor comercial de dicho material como un explosivo, y con esto comenzó a manufacturarlo. Sin embargo, lo más importante para el aumento en la industria de polímeros, se encontró que la nitrocelulosa era un material elásticamente fuerte que era soluble y que podía ser moldeado de diferentes formas por medio de aplicación de calor y presión. En 1862 Alexander Parkes fue el primero en tomar ventaja de la combinación de estas propiedades, publicando artículos de un polímero formado de nitrato de celulosa al que denominó Parkesina.

Los materiales poliméricos descritos hasta ese momento son semi-sintéticos, ya que estos en realidad son modificación de los polímeros producidos de manera natural.

Hermann Staudinger creía que los polímeros son compuestos de moléculas muy largas contenidas a lo largo de secuencias de simples unidades químicas unidas entre sí por enlaces covalentes. La hipótesis de Staudinger fue respaldada por los estudios recientes de cristalografía de polímeros naturales reportados por Herman Mark and Kurt Meyer, y por un trabajo de preparación de poliamidas y poliésteres. Así a principios de 1930 la mayoría de los científicos fueron convencidos de la estructura macro molecular de polímeros. Durante los siguientes 20 años, los trabajos realizados sobre estudios de polímeros se incrementaron enormemente. El trabajo teórico y experimental de Paul Flory se destacó en este período, y gracias a esta sustancial y gran contribución a la ciencia de polímeros fue galardonado con el Premio Nobel de Química en 1974.

En este trabajo nos enfocamos en el estudio de Tereftalato de polietileno (PET) siendo este un tipo de polímero muy usado en envases de bebidas y textiles. Pertence al grupo de los poliésteres. El descubrimiento de tereftalato

de polietileno, fue patentado como un polímero para fibra y producido por los científicos británicos J. R. Whinfield y J. T. Dickson, quienes investigaron los poliésteres termoplásticos en los laboratorios de la Asociación Calico Printers, durante 1939 a 1941. Siendo este último año en que fue producido por primera vez. Hasta 1939, este material era desconocido pero a partir de ese año existía la suficiente evidencia de que la microcristalinidad era esencial para la formación de fibras sintéticas fuertes [15]. Aunque no fue hasta 1955 cuando comenzó la producción comercial del PET. Su principal aplicación fue para envases rígidos principalmente de bebidas a partir de 1976. Esto gracias a su particular aptitud para la fabricación de bebidas como el agua mineral y refrescos carbonatados. Sin embargo no fue hasta mediados de la década de los ochenta, que fue utilizado en México [15].

## 3.2. Características y propiedades de los polímeros

Con el fin de discutir la síntesis, caracterización, estructura y propiedades del PET, es importante entender varios términos y conceptos, tales como polímero y macromolécula. Un polímero es una sustancia compuesta de moléculas que tienen largas secuencias de una o más grupos de átomos unidos entre sí por medio de electrones primarios, donde usualmente este enlace corresponde a un enlace covalente. Mientras que, las macromoléculas definen estrictamente las moléculas de las que está compuesto el polímero. Estas se forman uniendo moléculas juntas de monómeros a través de reacciones químicas por medio de la polimerización. Un ejemplo de polimerización, es el caso del etileno ( $CH_2 = CH_2$ ) el cual al ser polimerizado produce polietileno ( $[-CH_2 - CH_2-]_n$ ), y es una muestra típica de los cuales puede contener moléculas con 50000 átomos de carbono unidos entre sí en una cadena. Siendo esta naturaleza de cadena larga la que separa los polímeros de otros materiales y dan lugar a sus propiedades características.

Existen varios tipos de estructuras de macromoléculas, pero nos enfocaremos en las de estructura esquelética lineal, la cual debe de ser representada por una cadena con dos finales. Entre los tipos de estructuras esqueléticas también se encuentran las no lineales, de las cuales podemos mencionar: la ramificada y de red [14]. Los polímeros ramificados están compuestos de cadenas o “ramas”, de longitud considerable las cuales están enlazadas a la cadena principal. Mientras que por su parte los polímeros de red tienen estructuras tridimensionales en la que cada cadena está conectada a las otras por una secuencia de puntos unidos y otras cadenas; tales polímeros son llamados “reticulados” y son caracterizados por su densidad de reticulación, que está directamente relacionado con el número de puntos de unión por unidad de volumen.

Las variaciones que existen en las estructuras esqueléticas dan lugar a las grandes diferencias en las propiedades de los polímeros.

### 3.2.1. Clasificación de los polímeros

Los polímeros pueden ser clasificados en tres grupos de acuerdo a su método de fabricación, estos son: termoplásticos, elastómeros y polímero termoestables. La clasificación de nuestro polímero corresponde a los “termoplásticos”, los cuales son separados a su vez en cristalinos y amorfos. Este método de clasificación tiene la ventaja de que es basado en una estructura molecular subyacente de los polímeros. Los termoplásticos frecuentemente se refieren a polímeros lineales o ramificados los cuales pueden ser derretidos debido a una aplicación de calor. De esta forma pueden ser moldeado o remodelado prácticamente en cualquier forma mediante el uso de técnicas de procesamiento tales como: moldeado por inyección o extrusión [14].

Generalmente los termoplásticos no cristalizan fácilmente tras enfriarse y pasar al estado sólido ya que esto requiere un considerable orden de las macromoléculas altamente enrolladas y enredadas presentes en el estado líquido. Este tipo de fases cristalinas de tales polímeros son caracterizados por su temperatura de fusión ( $T_f$ ). Muchos termoplásticos, son, sin embargo, completamente amorfos y e incapaces de cristalizar.

Por su parte los polímeros amorfos son caracterizados por su temperatura de transición del vidrio ( $T_t$ ), temperatura a la cual se transforma bruscamente de estado vítreo a estado gomoso. El PET que es considerado un termoplástico lineal, con un alto grado de cristalinidad y de igual manera que todos los termoplásticos puede ser procesado mediante inyección, soplado, soplado de preforma, lamelas de cristales y por extrusión. En la fabricación del PET, para evitar el crecimiento excesivo de esferulitas<sup>6</sup> y lamelas<sup>7</sup> de cristales, este material debe ser enfriado rápidamente, logrando así una mayor transparencia, siendo la razón de esta transparencia que al enfriarse rápido los cristales no alcanzan a desarrollarse completamente y por tanto su tamaño no interfiere con la trayectoria de la longitud de onda de la luz visible.

### 3.2.2. Polimerización del PET

El PET es un material derivado del petróleo y forma parte del grupo de los termoplásticos, razón por la cual es reciclable. El PET pertenece al grupo de los materiales sintéticos denominados poliésteres y su fórmula corresponde a que dentro de la cadena principal del PET se encuentra el anillo de Benceno a la de un poliéster aromático [16], nombre que recibe por poseer una mayor estabilidad y una fragancia peculiar (ver figura 3.1). Es importante resaltar que la estructura química de un polímero usualmente es representada por que la unidad repetida es encerrada en brackets.

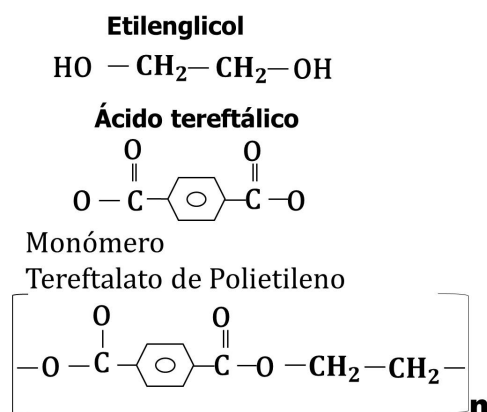


Figura 3.1: Grupos funcionales que forman el monómero del PET (etilenglicol y ácido tereftálico), y este es reproducido  $n$  veces para formar el polímero.

El PET al ser un derivado del petróleo es producido por medio de plantas petroquímicas, dado que gran parte de los polímeros son producto de refinación y reformación del petróleo.

El dimetilbenceno conocido comunmente como xileno es utilizado en la reacción de polimerización de una larga familia de poliésteres entre los cuales encontramos al PET, el cual comienza dicho proceso con los isómeros del xileno.

El proceso de polimerización consiste en recuperar el para-xileno del petróleo crudo y producirlo a través de la conversión de reacciones. Una vez que se tiene el para-xileno este es oxidado para producir el ácido tereftálico (AT) que después es esterificado a tereftalato de dimetilo (TDM). Este proceso se logra mediante la oxidación

<sup>6</sup>Son aglomeraciones de cristales con forma esférica

<sup>7</sup>Es cuando el polímero se cristaliza y se forma por cadenas plegadas muchas veces sobre sí misma.



por un catalizador de cobalto en presencia de metanol. La esterificación corresponde a el proceso en el cual se sintetiza el éster, compuesto derivado de la reacción química ente un oxiácido y un alcohol [16] (ver figura 3.2).

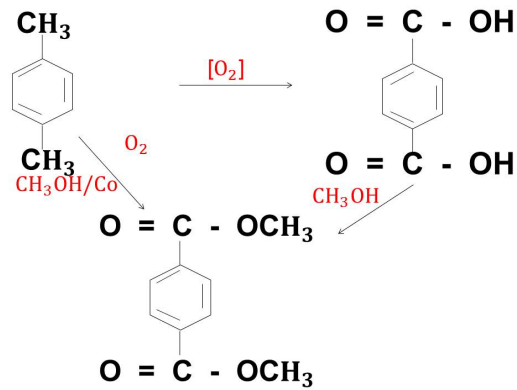


Figura 3.2: Proceso de esterificación, utilizado para sintetizar el éster [16].

Otro compuesto necesario para el proceso de polimerización del PET es el etileno, el cual debe ser tratado con oxígeno en presencia de plata como catalizador para de esta manera producir óxido de etileno, el cual, reacciona con el agua en presencia de un ácido para así producir el monómero de etilenglicol. Hecho esto, se procede a hacer reaccionar por medio de esterificación el ácido tereftálico o tereftalato de dimetilo con el etilenglicol (en dicho proceso de esterificación se elimina el agua en el proceso del ácido tereftálico y el metanol en el proceso de dimetilo de etilenglicol) , produciendo así el monómero bis-(2-hidroxietil)tereftalato, para por medio de policondensación polimerizar el PET [16].(ver figura 3.3)

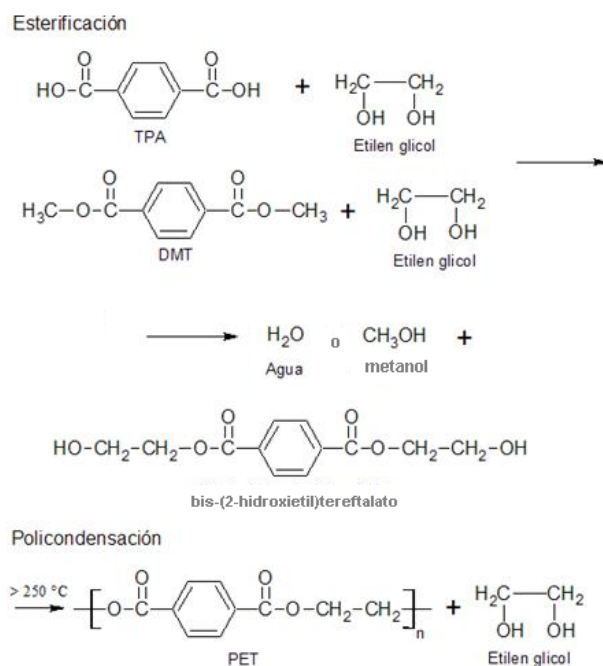


Figura 3.3: Proceso de polimerización del PET [16].

La eliminación del etilenglicol es favorecida por el vacío que se aplica en el reactor, una vez que se recupera el glicol este es destilado, por lo que vuelve a su proceso de fabricación. Cuando la masa del polímero alcanza la viscosidad deseada, se rompe el vacío, introduciendo nitrógeno al reactor, dado que la presencia de éste evita la oxidación. En este punto cuando se detiene la reacción. Después de este proceso se obtiene un masa fundida, por efecto de una suave presión ejercida por el nitrógeno, es obligada a pasar a través de una matriz, formando hilos, que se dejan caer sobre una batea con agua, la cual los enfría y solidifica. Una vez que estos hilos son solidificados son pasados a través de una cortadora que los reduce a gránulos (dichos gránulos son brillantes y amorfos, y por esto, son de baja viscosidad), los cuales, al ser tamizados y desempolvados se almacenan para posteriormente darle la forma deseada al PET.

### 3.2.3. Compuestos del PET

Después de la polimerización, el PET está formado por tres grupos funcionales (ver figura 3.4):

- Grupo de éster
- Anillo de benceno
- Óxido de etileno

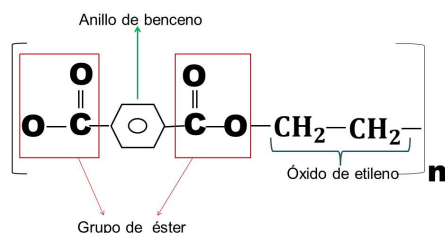


Figura 3.4: Especificación de los grupos funcionales que conforman el PET.

- Grupo de éster.- El grupo de éster es producido por la reacción de un alcohol con un ácido carboxílico. Los grupos de éster dentro de la cadena de poliésteres son polares, es decir, el átomo de oxígeno del grupo carbonilo tiene una carga negativa y el átomo de carbono del carbonilo tiene una carga positiva. Las cargas positivas y negativas de los diversos grupos de éster se atraen mutuamente, lo que permite que los grupos de éster se alineen entre sí, obteniendo fibras resistentes.[11]

- Anillo de benceno.- El benceno fue aislado por primera vez en 1825 por Michael Faraday. A finales del siglo XIX se descubrieron muchos otros compuestos relacionados con el benceno, ya que tenían bajas relaciones de hidrógeno, carbono y con aromas agradables, gracias a lo cual este grupo de compuestos es considerado como hidrocarburos aromáticos.

El benceno posee una gran estabilidad que puede ser explicada si admitimos la deslocalización de la densidad electrónica asociada a los orbitales  $p_z$ . El benceno es un híbrido de resonancia cuyos enlaces  $\pi$  se encuentran deslocalizados. Esto explica que las longitudes de enlace C-C sean más cortas que las de los enlaces simples, pero más largas que las de los enlaces doble. El hecho de que los enlaces  $\pi$  estén deslocalizados en el anillo se refiere a los enlaces en el plano de la molécula.

El benceno consiste en un anillo formado por seis átomos de carbono con hibridación  $sp^2$ , enlazados entre sí por enlaces  $\sigma$ . Al presentar una hibridación  $sp^2$  los átomos de carbono, cada uno de estos átomos de carbono tiene un orbital  $p_z$  perpendicular al plano del anillo que se enlaza con los orbitales  $p_z$  de los carbonos vecinos para formar un círculo de densidad electrónica delocalizada  $\pi$  por encima y por debajo del plano molecular (ver figura 3.5)[17].

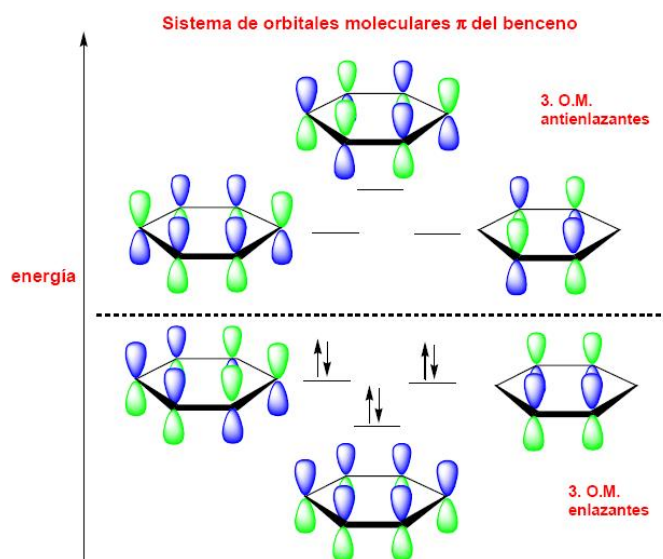


Figura 3.5: Orbitales moleculares del anillo de benceno [17].

- Óxido de etileno.- El óxido de etileno es un gas inflamable de aroma dulce, que es soluble en agua. Es utilizado para la fabricación del etilenglicol, uno de los monómeros que componen el PET, el cual tiene la fórmula semidesarrollada  $C_2H_4O$  [18].

### 3.2.4. Características y Propiedades del PET

El PET es caracterizado por su elevada pureza, alta resistencia y tenacidad. Conforme a su orientación molecular presenta propiedades de transparencia y resistencia química. El PET puede ser clasificado en dos [10]:

1. Por la diferencia de peso molecular
2. Por su cristalinidad

Por su diferencia de peso molecular puede ser dividido en 3:

- Grado fibra.- Son los que presentan menor peso molecular.
- Grado película.- Son los que tienen un peso molecular medio.
- Grado ingeniería.- Son los que presentan mayor peso molecular [16].

Hoy en día el PET es uno de los principales polímeros utilizados en vida diaria, gracias a sus características, entre las cuales podemos destacar:

- No se ve afectado por ácidos ni gases atmosféricos
- Absorbe poca cantidad de agua
- Forma fibras y películas fuertes y flexibles
- Es resistente al calor, hasta  $\sim 80^\circ - 90^\circ C$  ( $T_{vidrio}$ )

- Es transparente y cristalino, aunque admite algunos colorantes.
- Alta resistencia al desgaste y corrosión
- Alto punto de fusión
- Es resistente a bacterias y hongos
- Liviano
- Inerte
- Alta resistencia química
- Totalmente reciclable
- Tiempo de vida largo
- Biorientable
- Cristalizable
- Muy buena barrera a  $CO_2$
- Barrera aceptable a  $O_2$

### 3.3. Caracterizaciones previas

El PET al ser un polímero con una gran cantidad de características, ha sido estudiado ampliamente desde su origen. Como es el caso de Kenneth C. Cole y colaboradores [4] quienes investigaron sobre las nuevas perspectivas sobre el desarrollo de la estructura ordenada del PET, utilizando espectroscopia en infrarrojo por reflexión y transmisión, para un conjunto de muestras de PET correspondiente a varios ordenes de estado: altamente amorfo y cristalizado térmicamente bajo diferentes condiciones, ya que, a pesar de los innumerables estudios del PET, su relación con las condiciones de proceso, propiedades y comportamiento complejo, esté polímero no ha sido entendido completamente.

Dicho polímero esta formado por una fracción de etilenglicol, que al ser rotado alrededor del enlace carbono - carbono ( $C-C$ ) pueden existir en dos formas *Gauche*<sup>8</sup> y *Trans*<sup>9</sup>. Este hecho hace que el PET amorfo sea menos caracterizado, pero más aceptado que el PET cristalino dado que este último esta formado predominantemente por el enlace  $C-C$  tipo *Gauche*. En cuanto al PET amorfo se establece que esta formado en un 10 % por el enlace  $C-C$  tipo *Trans*. Estos resultados son determinados por medio de espectroscopía Raman e IR, el resultado depende en cierta medida de que picos se usan y como se miden (altura, área). Es decir, si la intensidad obtenida en el espectro es grande entonces los enlaces del grupo carbonilo están distribuidos equitativamente entre los arreglos, indicando que la resonancia es estable. En este estudio realizado sobre PET se observó que el PET tiene un comportamiento conformacional muy similar al del grupo de éster al mezclarse con otros componenetes [4]. Por su parte Lin y Koenig [19, 20, 21] demostraron que al recocer muestras de PET amorfo y realizando un incremento en la densidad, existía un cambio del enlace tipo *Gauche* al enlace tipo *Trans*.

Otra investigación realizada por Kenneth C. Cole y colaboradores [22] es la caracterización de la orientación molecular en muestras de PET orientadas en forma uniaxial y biaxial, análisis que fue realizado utilizando

<sup>8</sup>Este tipo de enlace se refiere a un tipo de "torcedura" o no linealidad en la cadena, donde dos de sus grupos funcionales vecinos se encuentran separados por un ángulo de  $60^\circ$  de torsión.

<sup>9</sup>El enlace tipo *Trans* hace referencia a cuando los grupos funcionales son localizados en direcciones opuestas a las tipo *Gauche*.

nuevamente la espectroscopía infrarroja por reflexión, caracterizando la orientación molecular de las muestras en tres direcciones: dirección de la máquina en el plano de incidencia (es decir a  $0^\circ$ ), dirección trasnversal en le plano de incidencia,(es decir a  $90^\circ$ ). Ademas de utilizar la relación de las bandas de absorción a  $1330$ - $1240$  y  $1729\text{ cm}^{-1}$  [23].

## Capítulo 4

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el desarrollo experimental que se llevó a cabo en la realización de esta tesis, haciendo especial énfasis en cada una de las técnicas de espectroscopía utilizadas las cuales fueron Elipsometría en el rango infrarrojo, espectroscopía Raman y Espectroscopía de Reflectancia Diferencial. Estas técnicas se realizaron en dos películas diferentes de PET. El primero, lo clasificamos como PET “mate” y el segundo como PET “transparente” los cuales se detallan en la sección 4.2.

### 4.1. Técnicas espectroscópicas

Dentro del desarrollo del presente trabajo se emplearon principalmente tres técnicas de espectroscopía óptica. Cada una de ellas tiene ventajas y desventajas en su implementación. Sin embargo, en conjunto proveen información complementaria. Las técnicas empleadas, fueron:

1. Espectroscopía Raman
2. Espectroscopía de Reflectancia diferencial
3. Elipsometría espectroscópica en Infrarrojo

#### 4.1.1. Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una técnica no destructiva utilizada para estudiar los modos vibracionales y rotacionales, permitiendo así conocer las propiedades de los materiales o compuestos orgánicos o inorgánicos para a través de esto poder realizar la caracterización del material [27, 28, 29]. Podemos clasificar la dispersión de la luz en dos tipos:

- Dispersión Raman.- Que produce diferente frecuencia al interactuar la luz con la materia. La cual a su vez se divide en :
  - La dispersión Raman Stokes, que se produce cuando el estado inicial es el estado base vibracional y este pasa a un nivel vibracional más alto
  - La Dispersión Raman Anti-Stokes, que se origina cuando una molécula tiene su estado base en un estado vibracional excitado y este baja a un estado de menor energía que la del estado base.
- Dispersión Rayleigh.- La cual tien ela misma frecuencia que el haz incidente [30].

La proporción de fotones que se producen en la dispersión Raman inelástica es muy pequeña, por lo que estas líneas de dispersión son muy débiles, aproximadamente solo 1 fotón de cada  $10^6$  fotones incidentes se esparce de acuerdo a las frecuencias Stokes.

En este punto es importante mencionar que dicha técnica espectroscópica, se produce cuando existe un cambio de la polarizabilidad en algunas de las moléculas del material, como se mencionó en la sección 2.3.4.

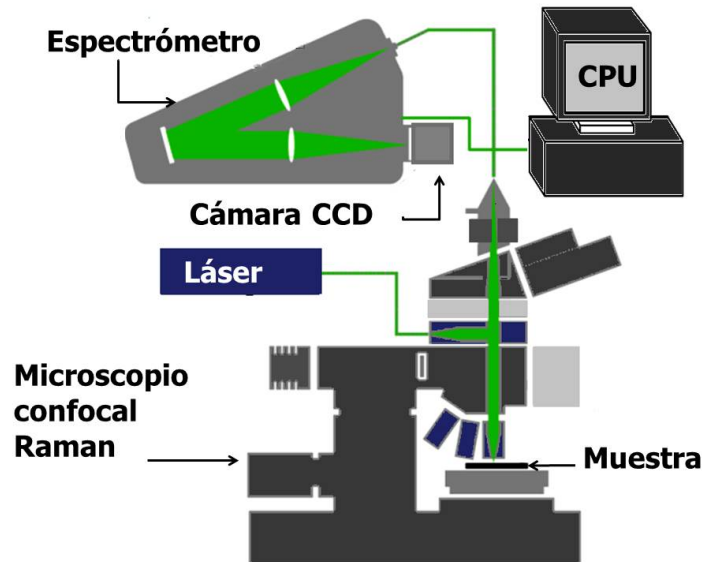


Figura 4.1: Esquema genérico de espectrómetro Raman, muestra un diagrama del funcionamiento del espectrómetro Raman, en el cual se incide sobre la muestra un haz de láser, para después pasar al monóromador de doble barrido, y así los datos obtenidos a un espectro. Para esta medición se utilizó el equipo alpha300 de WITec, dicho espectrómetro cuenta con una rejilla de 600 líneas/mm y tres lentes objetivo que corresponden a x10, x50 y x100, y para la adquisición de datos se utilizó el software Control FOUR y para la extracción de datos Project FOUR. Donde previamente se deben realizar determinadas calibraciones para llevar a cabo la medición, tales como: el centro de la cámara CCD, número de adquisiciones y tiempo de integración [32]. Para este trabajo se utilizó la CCD centrada en  $1455\text{ cm}^{-1}$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$  y 2000 acumulaciones con un tiempo de integración de 0.500 s. [26, 32].

Las mediciones en este trabajo, se realizaron en un instrumento (alpha 300, WITec) que cuenta con los componentes básicos siguientes:

- Fuente de luz monocromática (láser 633 nm)
- Microscopio confocal
- Espectrómetro
- Detector
- CPU

**Fuente de luz** Se utilizó un láser de onda continua de He-Ne con una longitud de onda  $\lambda = 632.8\text{nm}$ .



**Microscopio** Es a través del cual se enfoca la luz láser sobre la muestra. La luz reflejada es recogida con el mismo objetivo que se enfocó en una fibra multi-modo, que dirige el haz al espectrometro, ya que esto nos garantiza que solo la luz de la imagen enfocada puede ser alcanzada por el detector [26].

**Espectrómetro** El espectrometro utilizado corresponde a alpha 300, WITec, el cual cuenta con una rejilla de 600 líneas /mm y otra de 1800 líneas /mm. La primera de estas rejillas permite contar con un rango más amplio en el eje de las abscisas con unidades de  $\text{cm}^{-1}$ , pero con una resolución e intensidad de ruido menor. Mientras que con la rejilla de 1200 líneas /mm se reduce el rango de la abscisa pero cuenta con una mejor resolución y mayor de señal de ruido [32].

**Detector** El detector corresponde a una cámara CCD la cual mejora su sensibilidad [30]. En la figura 4.1 se muestra un diagrama del funcionamiento del espectrómetro Raman. Uno de los problemas inherentes a la adquisición de cualquier señal es el “ruido” presente en cada medición. En el caso de espectroscopía Raman los ruidos más habituales pueden ser clasificados como sigue:

- Ruido shot.-Se produce cuando un número finito de fotones es suficientemente pequeño, para dar lugar a fluctuaciones en una medición. Su intensidad es igual a la raíz cuadrada de fotones detectados y es inevitable.
- Ruido por la muestra.- Este ruido incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la propia muestra como es el caso de la fluorescencia, fenómeno que ocurre al incidir un fotón sobre la molécula, ya que éste es absorbido y la molécula pasa a un estado electrónico excitado para después saltar a otro estado excitado pero de menor energía, liberando así un fotón de frecuencia más baja que la incidente. Este ruido también incluye los cambios de intensidad Raman debidos a cambios en la muestra (ver figura 4.2).
- Ruido por instrumentación.-Este tipo de ruido incluye ruidos introducidos por el detector como el ruido térmico de lectura.
- Ruido computacional.- Este ruido hace referencia al introducido en el proceso de digitalización de la señal de salida del detector.
- Ruido por fuentes externas.- Es causado por alguna fuente de luz externa que contamina la señal en algún punto del equipo. Por ejemplo, la luz solar. Una fuente de ruido externo de origen no-óptico es el generado por partículas de alta energía como los Rayos cósmicos. Los rayos cósmicos liberan un gran número de electrones que son indistinguibles de los fotoelectrones [33].

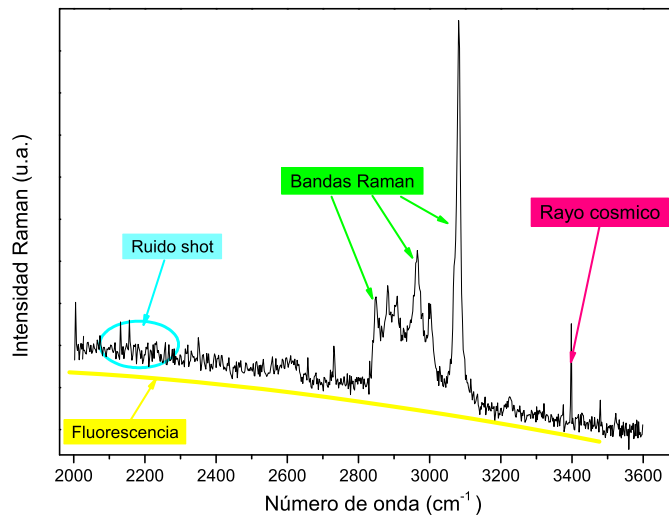


Figura 4.2: Tipos de ruidos más habituales, observados en un espectro Raman de una muestra de PET.

La manera en como aplicamos la espectroscopia Raman en el presente trabajo, consistió en rotar las muestras de PET a diferentes ángulos de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ . Esta porción de luz dispersada inelásticamente sufre algunos cambios en la frecuencia característicos del material. Para nuestro caso particular en el que la muestra corresponde a PET, estas frecuencias características muestran los diferentes modos vibracionales de cada componente del monómero, como se mencionó en la sección 2.3.

#### 4.1.2. Espectroscopia de Reflectancia Diferencial

La espectroscopia de reflectancia diferencial (RDS/ RAS) es utilizada para determinar las anisotropías ópticas de los materiales en el plano de la muestra, realizándola a través de hacer incidir un haz de luz con polarización lineal (modulada entre dos estados de polarización mutuamente perpendiculares) a lo largo de los ejes ópticos perpendiculares sobre la superficie, es decir, a  $45^\circ$  y a  $-45^\circ$  respecto al plano de incidencia, ver figura 4.3 [31].

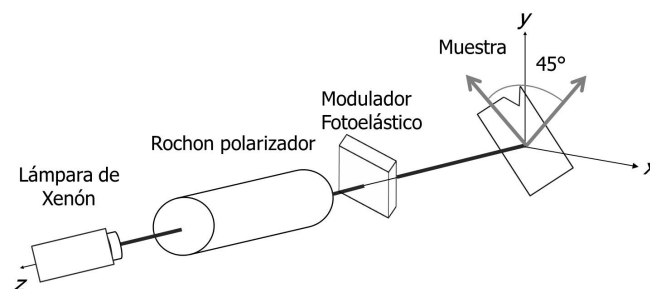


Figura 4.3: Espectroscopia de Reflectancia Diferencial RDS, la cual mide la diferencia en reflectancia a incidencia normal entre dos polarizaciones de luz mutuamente ortogonales que yacen en el plano a la superficie (x,y).

El espectrómetro utilizado para esta medición consta de las siguientes partes [34].

- Fuente de luz (lámpara de arco de voltaje de Xenón) para el rango espectral de 2.7 a 5.2 eV.
- Dos polarizadores tipo Rochon
- Espejos
- Modulador fotoelástico (PEM)
- Monocromador
- Fotomultiplicador o Fotodiodo

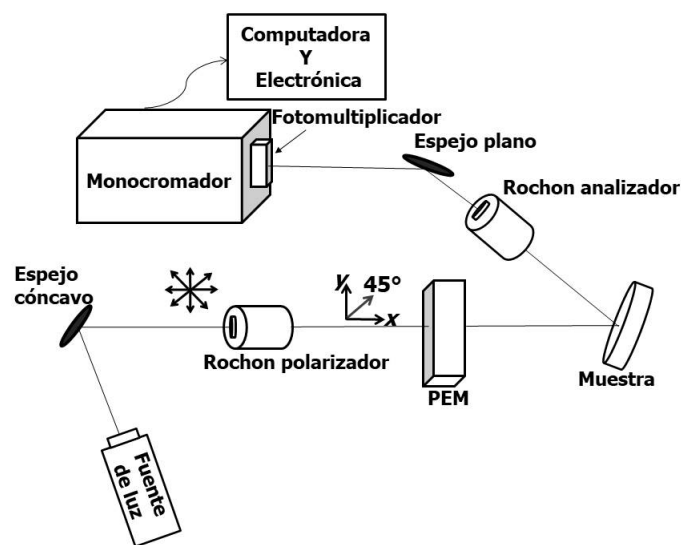


Figura 4.4: Arreglo experimental de un espectrómetro de reflectancia diferencial. Se emite un haz de luz de la fuente y este se hace pasar por un arreglo óptico para ser modulada, pasando por el polarizador tipo rochon, el PEM hasta incidir sobre la muestra, una vez en la muestra este haz es reflejado, hacia el analizador tipo rochon y arreglo óptico de espejos, hasta llegar al monócromador, pasando así al tubo fotomultiplicador, que convierte la luz a corriente, dicha corriente es detectado por un multímetro y un amplificador Lock-in, los cuales generan la señal RD, donde una vez hecho esto llega a la PC mediante un programa en Labview.

La fuente de luz consiste en una lámpara de arco de voltaje de Xenón la cual proporciona una potencia de 75 W, alimentada por una fuente de corriente directa, esta es usada en el rango espectral de 2.7 a 5.2 eV. La luz emitida pasa a través de un arreglo óptico, para que antes de incidir sobre la muestra esta sea polarizada y modulada. La polarización lineal se realiza con un polarizador tipo Rochon orientado a un ángulo de  $45^\circ$  con respecto al plano de incidencia. Al entrar la luz al polarizador, se divide en dos, el haz ordinario y el haz extraordinario; donde el haz extraordinario es obstruido (a la salida del polarizador) y el ordinario pasa a través del Modulador Fotoelástico conocido por sus siglas en ingles como PEM, el cual trabaja a una frecuencia mecánica de 42 kHz, el haz de luz transmitido se enfoca sobre la muestra a analizar, en nuestro caso PET. La luz reflejada por la muestra pasa a través de un analizador tipo Rochon, para nuevamente enfocar el haz con un arreglo de espejos y así sea enfocada en la entrada del monócromador (Spectra 2500i, Acton research corporation). Posteriormente pasa por un arreglo óptico interno que refleja la luz hacía el Fotomultiplicador

(PD439 Hamamatsu R928) con voltajes de alimentación de 300 a 900 volts (ver figura 4.3).

Un Lock-in recibe la señal obtenida y genera la señal RD para mandarla a la computadora utilizando el programa de Labview.

Al realizar el análisis de cada uno de los espectros obtenidos de nuestra muestra del PET es posible observar las transiciones electrónicas que se presentan dentro de las cuales se pueden mencionar la transición HOMO-LUMO (hacen referencia último orbital ocupado y al primer orbital desocupado respectivamente), la cual corresponden a una transición electrónica del PET, ver figura 4.4.

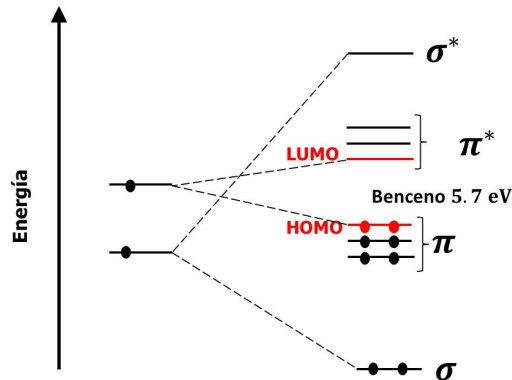


Figura 4.5: Esta imagen muestra el anillo benceno el cual es un sistema de orbitales  $\pi$  que se forma por la combinación lineal de los seis orbitales  $2p$  asociados a los átomos de carbono. Además, se observa como ocurren las transiciones HOMO- LUMO para el anillo de benceno [35].

### 4.1.3. Elipsometría espectroscópica en Infrarrojo

La elipsometría espectroscópica en Infrarrojo (SE) es una técnica que caracteriza el cambio en estado de polarización de la luz por medio de reflexión o transmisión [36, 37, 38, 39, 40] utilizando dos valores  $\psi$  (psi) y  $\Delta$  (delta) [42]. Estas representan:

- Psi ( $\psi$ ).- Es la razón de cambio de la intensidad del campo de las dos componentes de onda, es decir entre las ondas de luz polarizadas P (paralelo al plano de incidencia) y S (perpendicular al plano de incidencia), ver figura 4.5.

$$\psi = \tan^{-1} \left| \frac{r_P}{r_S} \right| \quad (4.1)$$

donde  $r_P$  es y  $r_S$  son los coeficientes de reflexión complejos de Fresnel de la muestra para la polarización  $P$  y  $S$ .

- Delta ( $\Delta$ ).-Es el cambio relativo de fase entre las ondas P y las ondas S inducidas por la reflexión [43].

Los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$  son medidos en la región Infrarrojo Medio (aproximadamente de  $333 \text{ cm}^{-1}$  a  $5900 \text{ cm}^{-1}$ ).

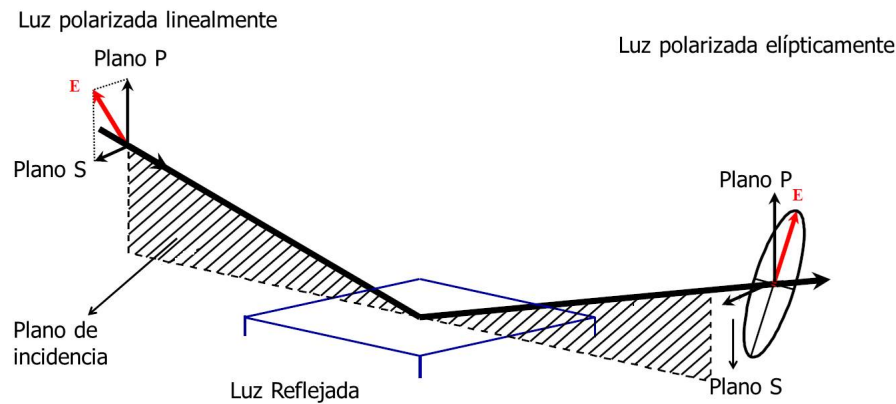


Figura 4.6: Esquema de polarizaciones P y S y cambio de estado de lineal (luz incidente) a elíptica (luz reflejada).

El sistema coordenado usado para medir la polarización de la elipse es el sistema coordenado P y S. Donde las direcciones P y S son perpendiculares a la dirección de propagación. Por lo que cuando el ángulo de incidencia es mayor a  $0^\circ$  y menor que  $90^\circ$  las componentes  $P$  y  $S$  de la luz linealmente polarizadas serán reflejadas diferentes. Esta técnica permite la caracterización de películas delgadas. Sin embargo, hay dos restricciones generales sobre la medición de elipsometría:

1. La rugosidad superficial de la muestra tiene que ser pequeña.
2. La medición debe de ser a incidencia oblicua.

Esto es por que cuando la luz es dispersada por la rugosidad de la superficie esta reduce la intensidad de la luz reflejada, lo que hace difícil la medición, debido a que la elipsometría determina un estado de polarización de la intensidad de la luz. En la realización de mediciones por medio de elipsometría, se debe elegir un ángulo de incidencia en el cual la sensibilidad sea máxima, mas es importante resaltar que la polarización a incidencia normal, sí es posible, pero a esta incidencia no es posible distinguir entre las polarizaciones  $P$  y  $S$ , excepto cuando haya una anisotropía grande como la obtenida en este trabajo.

El equipo utilizado para este trabajo es IR-VASE de J. A. Woollam Co., que corresponde a un elipsómetro con compensador rotante (RCE) el cual cubre un rango espectral en el Infrarrojo medio de  $1.7$  a  $30\mu\text{m}$  ( $333\text{ cm}^{-1}$  a  $5900\text{ cm}^{-1}$ ) además de tener una resolución de  $1\text{ cm}^{-1}$  a  $64\text{ cm}^{-1}$ . El IR-VASE (ver figura 4.6) presenta las siguientes características [43]

1. Espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier como fuente de luz.
2. Cuenta con un diseño RCE que permite la medición de  $\Delta$  de  $0^\circ$  a  $360^\circ$ ; así como mediciones avanzadas del porcentaje de depolarización y anisotropía.
3. Tiene un sistema de alta precisión, y control del ángulo de incidencia por computadora.

El IR-VASE esta compuesto de las siguientes componentes ópticas [31]:

- Fuente de luz (Lámpara de SiC Glowbar)

- Monocromador (Interferómetro Michelson)
- Polarizador
- Retardador
- Compensador rotante
- Analizador
- Detector

**Fuente de luz** . La elipsometría espectroscópica requiere un amplio espectro de salida para que coincida con la gama de mediciones deseadas. La fuente que utiliza este equipo es un lámpara de carburo de silicio, SiC, Global que abarca un rango espectral de  $8000 \text{ cm}^{-1}$  a  $250 \text{ cm}^{-1}$ .

**Monocromador** . El IR-VASE emplea como monocromador un Interferómetro Michelson, el cual es el encargado de variar la longitud de onda de la radiación en un amplio intervalo [43].

**Polarizador y analizador** . Este corresponde al elemento más importante para realizar las mediciones de elipsometría. Este es colocado frente a la óptica de enfoque y se utiliza para extraer luz polarizada linealmente. Un polarizador convierte cualquier rayo de luz en luz polarizada orientada linealmente a lo largo del eje de transmisión, por lo que transmitirá la luz polarizada en una dirección.

La manera de describir el funcionamiento de un polarizador es a través de las matrices de Jones, las cuales dependerán de la orientación de los ejes de polarización. Las matrices de Jones normalizadas para las direcciones  $P$  y  $S$  son:

Eje a lo largo de la dirección  $P$  [42]

$$P = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.2)$$

Eje a lo largo de la dirección  $S$

$$S = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Eje  $45^\circ$  entre las direcciones  $P$  y  $S$

$$M_{P,S} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.4)$$

**Compensador Rotante** .EL IR-VASE utiliza un compensador rotante como retardador, que se encarga de introducir un retardo de fase de  $\lambda/4$  entre las polarizaciones lineales perpendiculares que eliminan tanto la polarización de la fuente residual como la sensibilidad de polarización del detector [43].

**Analizador** . Mientras que el analizador se coloca delante del detector de luz y el estado de polarización se determina a partir de la intensidad de la luz transmitida a través del analizador.

**Detector** . El IR-VASE utiliza un detector InGaAs, el cual es lineal en un amplio intervalo de  $\lambda$  de haz. La matriz de diodos permite monitorear simultáneamente las componentes espectrales múltiples que se dispersan en la matriz de diodos.

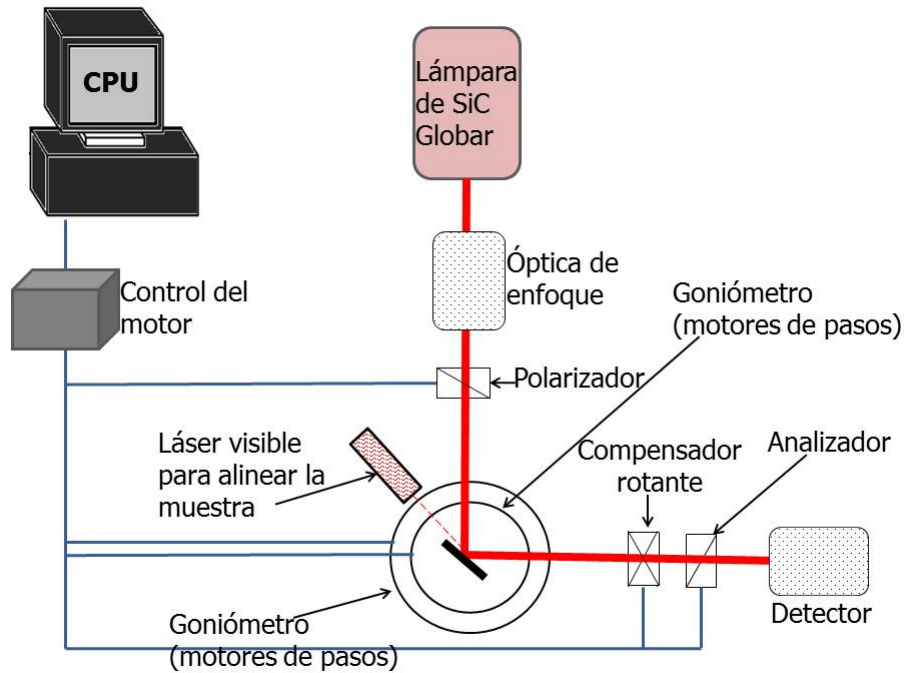


Figura 4.7: Diagrama de bloques de elipsómetro espectroscópico de compensador rotante, la luz de una lámpara Global pasa a través de un interferómetro de Michelson, óptica de enfoque, y la estrecha banda espectral de luz colimada pasa a través del polarizador para incidir sobre la muestra, misma que tiene como base un goniómetro de ángulo variable que es controlado por computadora, para así reflejar la luz en un ángulo oblicuo hacia afuera de la muestra para pasar a través del compensador rotante y analizador para finalmente entrar al detector [41]. Este arreglo, es el correspondiente para una medición por reflexión.

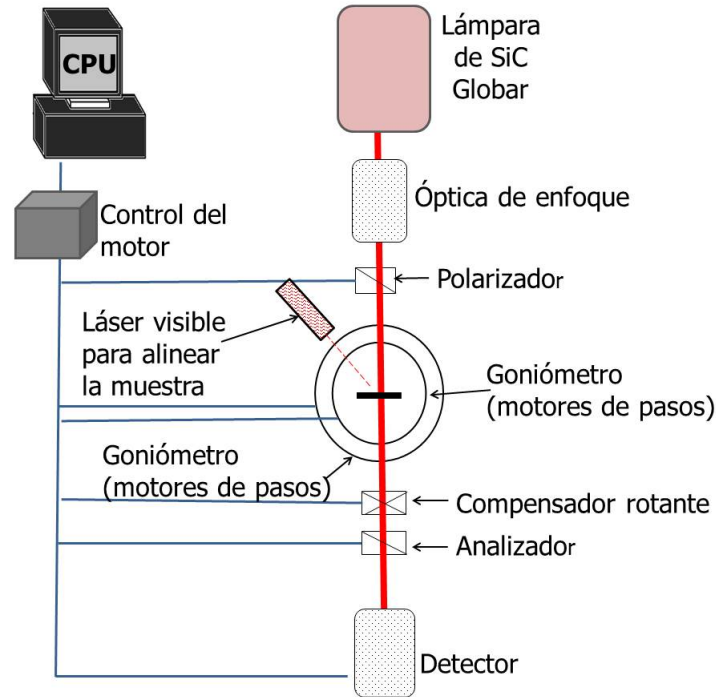


Figura 4.8: Diagrama de bloques de elipsómetro espectroscópico de compensador rotante, con mismo funcionamiento que la figura 4.6, pero para transmisión

La figura 4.7 muestra el diagrama de bloques del elipsómetro espectroscópico de compensador rotante. Este es el inverso de la longitud de onda y es el número de ondas en un centímetro, y la unidad es análoga a la unidad de energía tal como la energía del fotón.

Para el desarrollo de esta investigación se realizaron mediciones por medio de reflexión (IRSE) y transmisión (TIRSE), las cuales se detallarán a continuación

#### 4.1.3.1. Reflexión y Transmisión

Como se mencionó previamente en este trabajo se realizaron mediciones de elipsometría por reflexión y transmisión (ya que a diferencia de un aparato que mide reflexión y transmisión éste mide no solo intensidades sino también fases). Donde la reflexión  $R$  es definida por la relación de intensidad de la luz reflejada ( $I_r$ ) a una intensidad de luz incidente [40]. La reflexión para las ondas  $P$  y  $S$  son expresadas por

$$R_P \equiv \frac{I_{rP}}{I_{iP}} = \left| \frac{E_{rP}}{E_{iP}} \right|^2 = |r_P|^2, \quad (4.5)$$

$$R_S \equiv \frac{I_{rS}}{I_{iS}} = \left| \frac{E_{rS}}{E_{iS}} \right|^2 = |r_S|^2 \quad (4.6)$$



Las intensidades transmitidas para las ondas polarizadas  $P$  y  $S$  se describen por las siguientes ecuaciones:

$$T_P \equiv \frac{I_{tP} \cos \theta_t}{I_{iP} \cos \theta_i} = \left( \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{tP}}{E_{iP}} \right|^2 = \left( \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) |t_P|^2, \quad (4.7)$$

$$T_S \equiv \frac{I_{tS} \cos \theta_t}{I_{iS} \cos \theta_i} = \left( \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) \left| \frac{E_{tS}}{E_{iS}} \right|^2 = \left( \frac{n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i} \right) |t_S|^2. \quad (4.8)$$

Para utilizar estas ecuaciones es importante analizar el comportamiento de  $\psi$  y  $\Delta$  como funciones de el ángulo de incidencia para diferentes índices de reflexión y transmisión. En el caso de una muestra transparente, asumiendo que el índice de es 1.5 a la longitud de onda de interés, podemos calcular  $\psi$  y  $\Delta$  como una función del ángulo a incidencia normal ( $0^\circ$ ) y paralela ( $90^\circ$ ) al plano de incidencia.

Si  $\psi$  es igual a  $45^\circ$  y  $\Delta$  igual a  $180^\circ$ , el haz reflejado presentara el mismo estado de que el haz incidente. Mientras que, a incidencia normal siempre sera el caso en el que la incidencia no esta definida ya que eno hay distancia entre los coeficientes de de dirección  $P$  y  $S$ . Por lo que a medida que el ángulo de incidencia se incrementa,  $\psi$  disminuirá hasta que este sea aproximadamente  $0^\circ$ . Por lo que, a este ángulo  $\Delta$  cambiara abruptamente de  $180^\circ$  a  $0^\circ$  y permanecerá hasta  $90^\circ$ .

La elipsometría es una técnica óptica que requiere un modelo preciso del proceso de mediciones para analizar los datos obtenidos, ya sea por reflexión o bien por transmisión. Donde el punto clave para obtener buenos ajustes del modelo para las mediciones son las constantes ópticas. En el cual para reflexión (r-IRSE) se utilizó la función pseudodielectrica compleja,  $\langle \tilde{\epsilon} \rangle = \langle \epsilon_1 \rangle - i \langle \epsilon_2 \rangle$  y para transmisión (t-IRSE) los parámetros  $\psi$  y  $\Delta$ .

## 4.2. Técnicas complementarias

Para llevar a cabo las mediciones con las técnicas espectroscópicas antes mencionadas se realizó una preparación de la muestra así como también la respectiva elaboración de la prensa, temas de los cuales se trata en esta sección.

### 4.2.1. Preparación de la muestra y Pulido

Cada una de las técnicas mencionadas en la sección 4.1, se realizaron con dos películas diferentes de PET. El primero, al que clasificamos como PET “mate”, corresponde a una película de polyester mate “PET” kronaline LC080 (12”×500’) con un acabado tipo mate, este polímero es utilizado en sistemas de imagen digital de fotografías. El segundo PET al que clasificamos como PET “transparente” corresponde a una película de PET autoadhesivo coloreado en color plata Solar Window Tint (1.52 m×15 m) con un acabado metalizado, este polímero es utilizado como decorativo y aislamiento [25]. Se cortaron pequeñas tiras de 3 cm×6 cm inicialmente, para realizar las mediciones de espectroscopía Raman.

Al realizar las mediciones de RDS y SE se utilizó el método de estiramiento (proceso mediante el cual se inducía un esfuerzo uniaxial sobre la muestra, para así determinar alguna propiedad sensible a la deformación utilizando una prensa la cual se detallará en la sección 4.3.2), las medidas de estas películas de PET fueron de 3 cm×5 cm ya que el superficie inicial (es decir sin ejercer un esfuerzo uniaxial) con la que se trabajaba era de 2 cm para el caso de PET mate y 3 cm para el caso de PET transparente. Ambas películas de PET fueron limpiadas químicamente antes de las mediciones de RDS y SE, la solución consiste en 90 ml de agua desionizada ( $H_2O$ ) y 40 ml de alcohol isopropílico ( $C_3H_8O$ ), una vez hecha la solución se colocó la película de PET y se realizo un baño ultrasónico durante 5 minutos, esto con el fin de eliminar ciertas impurezas que pudieran afectar en las mediciones, tales como el polvo, grasa, entre otros.

En cuanto a las mediciones de IRSE las mediciones fueron realizadas también utilizando el método de extrusión, para esta técnica las medidas de las películas de PET fueron de 3 cm × 5 cm ambas tipos de películas. Para

el caso del PET mate se realizó la misma limpieza que para el caso de RDS. En el caso del PET transparente antes de realizar las mediciones se realizó un pulido de la muestra manualmente con una hoja de lija de agua (B-99 Grano 2000 SIC, Fandeli ) y de 230 mm×280 mm, el cual está formado de un papel de peso B de alta resistencia con propiedades impermeables, hecha de silicio, B-99 con microacabado [45]; el pulido se realizó en forma circular en sentido dextrógiro y lévógiro ya que con este pulido de la muestra al momento de realizar las mediciones de IRSE se eliminaban las líneas de interferencia del espectro, después se realizó limpieza de la muestra con alcohol isopropílico durante 5 minutos en ultrasonido para después limpiar con un algodón y metanol, dado que esto nos ayudó a tener un espectro más limpio y definido, de las diferentes transiciones y modos vibracionales presentes en el PET.

Una vez hecha la limpieza y el pulido de la muestra respectivamente en cada caso la muestra era montada sobre la estiradora y se realizaban las mediciones de espectroscopía modulada.

#### 4.2.2. Método de estiramiento

Para la realización de este trabajo se elaboró una estiradora fabricada a base de aluminio, acero y teflón en la parte del soporte para no dañar el elipsómetro.

La prensa consta de un tornillo de 1/4", grande de veinte hilos en la parte superior como se muestra en la figura 4.9, su función es girar para mover las placas de soporte sobre las cuales fue colocada la muestra y de esta manera realizar el estiramiento. Las placas sobre las cuales se monta la muestra son de 1/4" hechas de aluminio y miden 1.7 cm× 2 cm, en el interior cuentan con una cubierta de goma para de esta manera ejercer un esfuerzo uniforme sobre la muestra, dado que al estirar la muestra de PET el estiramiento ejercido sobre ella debe de ser uniforme para que no se generen rugosidades dentro de la superficie que se está analizando, ya que estas no permiten un estudio confiable. Los pilares sobre los que está montado las placas y el tornillo son acero de 5/16" de 7 cm× 5 cm, la base sobre la cual se montó sobre el elipsómetro esta hecha de teflón para no dañar el equipo.

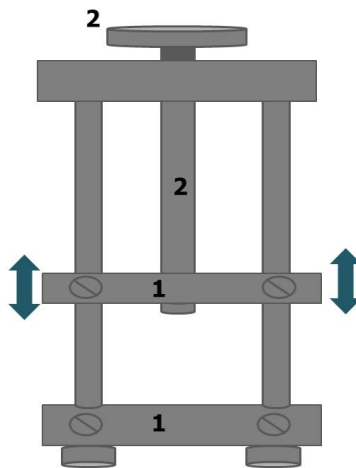


Figura 4.9: Prensa utilizada en la realización de este trabajo de tesis, realizada en el taller del Instituto de Investigación en Comunicación óptica (IICO). El número 1, corresponde a las placas sobre las cuales es colocada la muestra, el número 2 corresponde al tornillo de 1/4", grande de veinte hilos el cual se gira para ejercer el esfuerzo uniaxial, dado que al estar unido a la base del tornillo este hace ascender las placas.

El funcionamiento básico de la prensa es, colocamos la muestra de PET en su posición de longitud mínima

que para el caso de PET mate fue  $3\text{ cm} \times 2\text{ cm}$  y para el caso de PET transparente de  $3\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ , una vez colocado se giraba el tornillo de la parte superior (ver figura 4.10) hasta alcanzar el estiramiento máximo para cada muestra y una vez hecho el estiramiento se procedía a medir las Espectroscopía de Reflectancia Diferencial y Elipsometría en Infrarrojo.

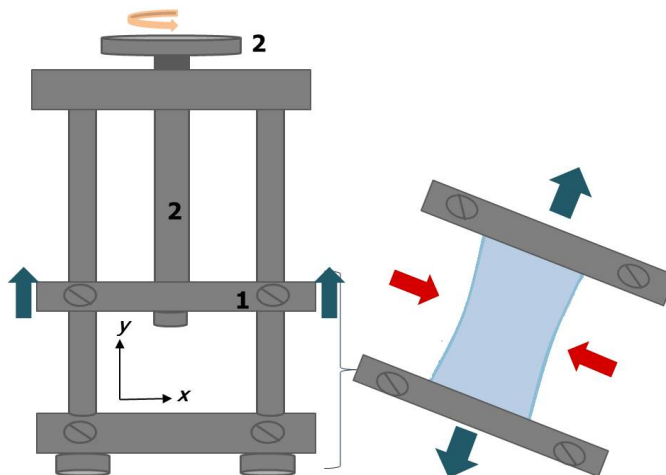


Figura 4.10: Funcionamiento general de la prensa, con una muestra de PET. En la figura de la derecha se muestra la prensa utilizada durante de este trabajo de tesis donde el número 1, corresponde a las placas sobre las cuales es colocada la muestra y el número 2 corresponde al tornillo de  $1/4''$ , grande de veinte hilos el cual se giro para ejercer el esfuerzo uniaxial, dado que al estar unido a la base del tornillo este hace ascender las placas. En el lado izquierdo se observa e esfuerzo uniaxial ejercido sobre una película de PET, donde las flechas rojas indican una deformación del material y las flechas azules muestran el desplazamiento del esfuerzo uniaxial.

Dado que para las mediciones realizadas no se cuantificó el esfuerzo, únicamente presentamos la deformación longitudinal macroscópica inducida por el esfuerzo aplicado.

En las mediciones de RDS para el caso del PET mate la deformación se produce gradualmente de 0.0 a aproximadamente 0.5 debido a que el material es un poco mas flexible y maleable ademas de que al ser poco reflejante se considero este incremento como el más óptimo, dado que a intervalos menores no se observaba un cambio significativo en los espectros obtenidos. En el caso del PET transparente la deformación se produce gradualmente de 0.0 a aproximadamente 0.35, esto por que a diferencia del PET mate está muestra es un poco más rígida, lo que limitaba realizar el estiramiento de la muestra, dado que esta película tendía a deslizarse de las placas sobre las cuales la muestra se colocó. En las dos mediciones realizadas tanto al PET mate como al PET transparente se les aplico esfuerzo uniaxial en dirección a la máquina (extrusión<sup>10</sup> original) y en dirección transversal a la máquina.

En las mediciones de IRSE para ambas películas de PET la deformación se produce gradualmente de 0.0 a aproximadamente 0.50, al igual que en RDS estas películas también fueron medidas en dirección a la máquina y en dirección transversal a la máquina.

<sup>10</sup>El método de extrusión de polímeros es un proceso mediante el cual se realiza el moldeado del plástico por medio de un flujo continuo de presión, calor y empuje, que se hace pasar a través de un molde encargado de darle la forma.

## Capítulo 5

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos de las mediciones realizadas utilizando cada una de las técnicas de espectroscopía modulada mencionadas en el capítulo 4, las cuales fueron realizadas para cada una de las muestras de PET, llamados aquí mate y transparente (ver sección 4.2.1.).

### 5.1. Espectroscopia Raman

En la realización de mediciones por espectroscopia Raman con ambas muestras de PET. Dichos espectros fueron realizados con una rejilla de difracción de 600 líneas por mm centrada en  $1455.294\text{ cm}^{-1}$  y en  $3000\text{ cm}^{-1}$  con respecto a los pixeles de la cámara CCD, tal como se mencionó en la sección 4.1.1. Las mediciones fueron realizadas con 2000 acumulaciones y un tiempo de integración de 0.500 s. Este cambio de centro de espectro se realizó con la finalidad de tener un análisis más amplio del espectro ya que los estudios previos [4, 22] manejan un rango espectral de  $727\text{ cm}^{-1}$  a  $3433\text{ cm}^{-1}$ .

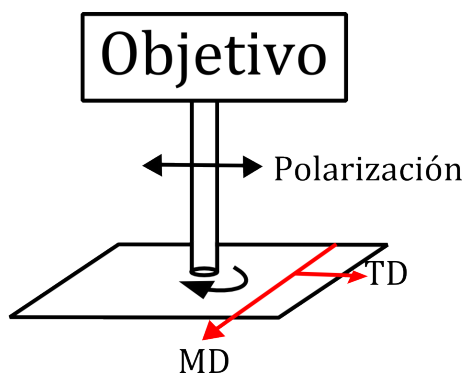


Figura 5.1: Esquema de metodología implementada en la realización de espectroscopia Raman a lo largo de MD y TD, las cuales son indicadas por las flechas rojas, la flecha curva que se encuentra debajo del objetivo indica la manera en que se gira la muestra para dicho experimento.

Tomando ventaja de que el láser del instrumento Raman está polarizado linealmente, en el caso del PET mate se realizaron mediciones de rotando la muestra en dirección a la máquina desde  $0^\circ$  a  $165^\circ$  cada  $15^\circ$ , ver

figura 5.1, los espectros obtenidos se mostraban bien definidos en las dos regiones (ver figura 5.2 y 5.3), es decir, cada una de las mediciones realizadas presentaron una alta razón señal versus ruido.

En los espectros obtenidos se localizaron algunas de las bandas características de los grupos funcionales del PET, tales como las vibraciones del anillo de benceno y del grupo de éster los cuales se presentan en la siguiente tabla

Banda	Descripción	Posición del pico en $\text{cm}^{-1}$
Vibraciones en el plano	$\pi_p$	1580, 1540, 1410, 1018
Vibraciones fuera del plano	$\pi_f$	875, 727
Bandas complejas del grupo de éster	-	1270, 1100
Vibración de Estiramiento C=O	$\nu(\text{C=O})$	1728, 988

Tabla 5.1: La tabla muestra vibraciones debidas al anillo de benceno y al grupo de éster, y su rango espectral al cual se localiza. [22, 23]

Otras vibraciones localizadas son los picos que constituyen pares gauche-trans los cuales corresponden a una propiedad de los compuestos químicos que con igual fórmula molecular presentan estructuras químicas distinta como el oxido de etileno ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ ) el cual al interactuar con agua produce etilenglicol durante el proceso de polimerización.

Banda	Descripción	Posición del pico en $\text{cm}^{-1}$
Vibración $\text{CH}_2$ bending	$\delta_b(\text{CH}_2)$	1453 – 1471
Vibración de aleteo $\text{CH}_2$	$\rho_w(\text{CH}_2)$	1370 – 1340
Vibración de estiramiento (antisimétrico) C–O	$\nu_{as}(\text{C-O})$	972, 1043
Viración de balanceo $\text{CH}_2$	$\rho_r(\text{CH}_2)$	899, 849

Tabla 5.2: La tabla muestra vibraciones debidas al glicol, las abreviaciones usadas para la descripción de las vibraciones, la posición de los picos es en  $\text{cm}^{-1}$  [4, 22]

La figura 5.2 muestra las vibraciones Raman activas de los grupos funcionales del PET mate, con la rejilla de difracción centrada en  $1455.294 \text{ cm}^{-1}$ ; las cuales corresponden a: vibración de tijera ( $\delta_t$ ) de O-C-O localizada en  $633 \text{ cm}^{-1}$  el cual a  $0^\circ$  es 58 veces menor que la intensidad a  $45^\circ$  que corresponde a la más alta en este modo vibracional, en la vibración de balanceo ( $\rho_r$ ) de éster en  $701 \text{ cm}^{-1}$ , la intensidad a  $0^\circ$  es 34 veces menor que a  $135^\circ$  siendo esta la mayor intensidad y en los demás ángulos se presentan una intensidad entre 2-6 veces menor que la mayor, para el anillo C-H definido en el plano localizado en  $796.5 \text{ cm}^{-1}$  la intensidad más grande se localiza a  $135^\circ$  siendo esta 30 veces mayor que la de  $0^\circ$ , mientras que en los otros ángulos oscila entre 2-6 veces menor que la de  $135^\circ$ , en el anillo C-H definido fuera del plano ( $\pi_f$ ) a  $858 \text{ cm}^{-1}$  se observa a  $45^\circ$  como la mayor intensidad, siendo esta 60 veces mas grande que la intensidad a  $0^\circ$ , en la cadena plegada a  $998.78 \text{ cm}^{-1}$  se observa a  $135^\circ$  que la intensidad más grande es 26 veces mayor que la intensidad a  $0^\circ$  la cual permanece con una intensidad pequeña, en la vibración de estiramiento simétrico  $\nu_s$  de C–O glicol a  $1095.88 \text{ cm}^{-1}$  la intensidad más alta se observa a  $45^\circ$ , que es 57 veces más grande que la intensidad a  $0^\circ$ , para el anillo en el plano a  $1116.68 \text{ cm}^{-1}$  la intensidad mínima obtenida se encuentra a  $0^\circ$  siendo esta 23 veces menor que la presente a  $45^\circ$ , en la vibración de torsión  $\rho_t$  de  $\text{CH}_2$  a  $1185.65 \text{ cm}^{-1}$  las intensidades Raman se observa en un rango de 2 y 46 veces menor, siendo estas la intensidad mínima a  $0^\circ$  y la mayor a  $45^\circ$  respectivamente, para el caso de Éster en el plano a  $1294.69 \text{ cm}^{-1}$  la intensidad más grande es a  $45^\circ$ , la cual es 14 veces mayor que la de  $0^\circ$ , para el grupo de éster definido en el plano a  $1416.9 \text{ cm}^{-1}$  la intensidad Raman son menos dependientes del ángulo azimutal observando intensidades entre 2 y 25 veces más pequeñas que la mayor que corresponde a  $45^\circ$ , la vibración

bending  $\delta_b$  de  $\text{CH}_2$  a  $1461.9 \text{ cm}^{-1}$  contiene intensidades más pequeñas en esta primera sección del espectro, que en los anteriores modos vibracionales observándose a  $45^\circ$ , 25 veces mayor con respecto la de  $0^\circ$ , en el caso del anillo definido a  $1530.9 \text{ cm}^{-1}$  es la banda con las intensidades Raman de mayor orden en todo el espectro para este centro de rejilla, donde  $0^\circ$  es 65 veces más pequeña que la de  $45^\circ$  siendo esta última la más grande y finalmente en la vibración de estiramiento  $\nu$  de  $(\text{C}=\text{O})$  a  $1724.68 \text{ cm}^{-1}$  una banda con intensidades grandes dado que se mantiene parcialmente constante siendo 3 veces menor que la intensidad a  $45^\circ$  con excepción de  $0^\circ$  y  $15^\circ$  que son 65 y 6 veces menores a éste.

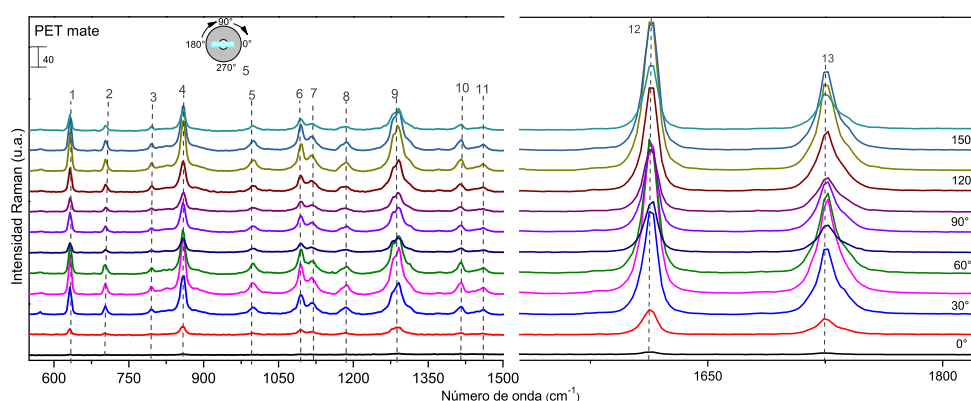


Figura 5.2: Espectros Raman de PET mate, las mediciones se realizaron cada  $15^\circ$  de  $0^\circ$  a  $165^\circ$  con centro espectral en  $1455 \text{ cm}^{-1}$ . Los números indican las bandas localizadas, los cuales corresponden a : 1.  $\delta_t(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ , 2.  $\rho_t(\text{éster})$ , 3. Anillo  $\text{C}-\text{H}$  definido en el plano, 4.  $\pi(\text{Anillo C}-\text{H})$ , 5. Cadena plegada, 6.  $\nu_s(\text{C}-\text{O glicol})$ , 7. Anillo en el plano, 8.  $\rho_t(\text{CH}_2)$ , 9. Éster en el plano, 10. Éster definido en el plano, 11.  $\delta_b(\text{CH}_2)$ , 12. Anillo definido 13.  $\nu(\text{C}=\text{O})$ .

La figura 5.3 muestra las vibraciones Raman activas de los grupos funcionales del PET mate con la rejilla de difracción centrada en  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ; dentro de este espectro se observan las siguientes bandas: en  $2855 \text{ cm}^{-1}$  la vibración de estiramiento simétrico ( $\nu_s$ ) de  $\text{CH}_2$  dentro de la cual se observa a  $45^\circ$  la mayor intensidad siendo 4 veces mayor que de  $0^\circ$ , en  $2916 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2973 \text{ cm}^{-1}$  y  $3012 \text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración de estiramiento ( $\nu$ )  $\text{C}-\text{H}$  glicol, para el primer número de onda la intensidad mayor se encuentra a  $60^\circ$  con 22 veces mayor que la de  $0^\circ$ , en el segundo número de onda la mayor intensidad se observa a  $45^\circ$  con 106 veces mayor que a  $0^\circ$  y en  $3012 \text{ cm}^{-1}$  presenta la mayor intensidad a  $45^\circ$  con 116 veces mayor que a  $0^\circ$ , a  $3090 \text{ cm}^{-1}$  está la vibración de estiramiento ( $\nu$ )  $\text{C}-\text{H}$  aromático que presenta una intensidad a  $0^\circ$  113 veces menor que a  $45^\circ$  y finalmente a  $3230 \text{ cm}^{-1}$  podemos observar el enlace  $\text{OH}$  con una intensidad a  $0^\circ$  es 10 veces menor que a  $45^\circ$ .

En esta parte podemos inferir que si bien las intensidades de cada espectro son buenas, estas son reproducibles cada  $45^\circ$  considerando como la primera de sus intensidades mayores a  $45^\circ$ . En el caso en que la rejilla de difracción se encuentra a  $1455 \text{ cm}^{-1}$ , estos modos vibracionales presentan las mayores intensidades Raman a  $45^\circ$  y  $135^\circ$ , y menores a  $0^\circ$  y  $15^\circ$ , Mientras que cuando la rejilla de difracción se encuentra a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  la mayor parte de los modos muestra su intensidad más grande a  $45^\circ$  y las menores a  $0^\circ$ ,  $15^\circ$  y  $135^\circ$ .

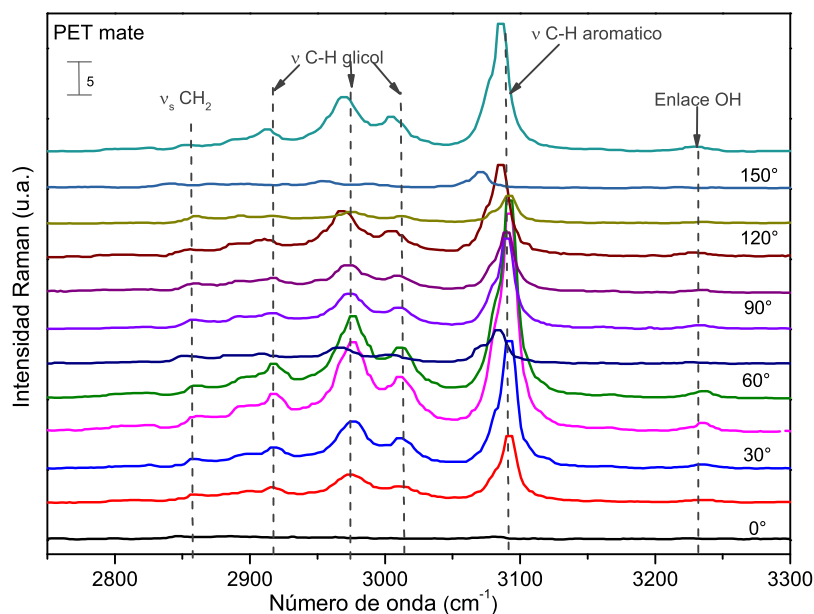


Figura 5.3: Espectros Raman de PET mate. Las mediciones se realizaron cada  $15^\circ$  de  $0^\circ$  a  $165^\circ$  con centro espectral en  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Las principales bandas en esta región son:  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C-H glicol})$ ,  $\nu(\text{C-H aromático})$  y enlace OH.

Durante el análisis de cada modo vibracional presente en los espectros obtenidos se realizó un estudio de la altura de cada una de las bandas tal como lo muestra la gráfica 5.4 y 5.5, para de esta manera analizar la forma de línea, proceso mediante el cual se ajustaron los espectros con múltiples curvas gaussianas, con el objetivo de determinar la proyección de la orientación de las moléculas sobre la superficie y observar si eran reproducibles; por lo que se verifica que las bandas:  $\delta_t(\text{O-C-O})$ ,  $\delta_b(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C=O})$  y  $\nu(\text{C-H glicol})$  presentan una forma de orientación preferencial debido a que la altura de sus intensidades Raman se veían incrementadas al girar la muestra en los incrementos de cada  $30^\circ$  además de que  $\delta_t(\text{O-C-O})$ ,  $\rho_t(\text{éster})$ , Anillo C-H def. en el plano,  $\pi(\text{Anillo C-H})$ , Cadena plegada,  $\nu_s(\text{C-O glicol})$ , Anillo en el plano,  $\rho_t(\text{CH}_2)$ , Éster en el plano, Éster definido en el plano,  $\delta_b(\text{CH}_2)$ , Anillo definido,  $\nu(\text{C=O})$ , ( $\nu_s$ ) de  $\text{CH}_2$ ,  $\nu(\text{C-H glicol})$ ,  $\nu(\text{C-H aromático})$  y enlace OH analizados muestran un patrón reproducible.

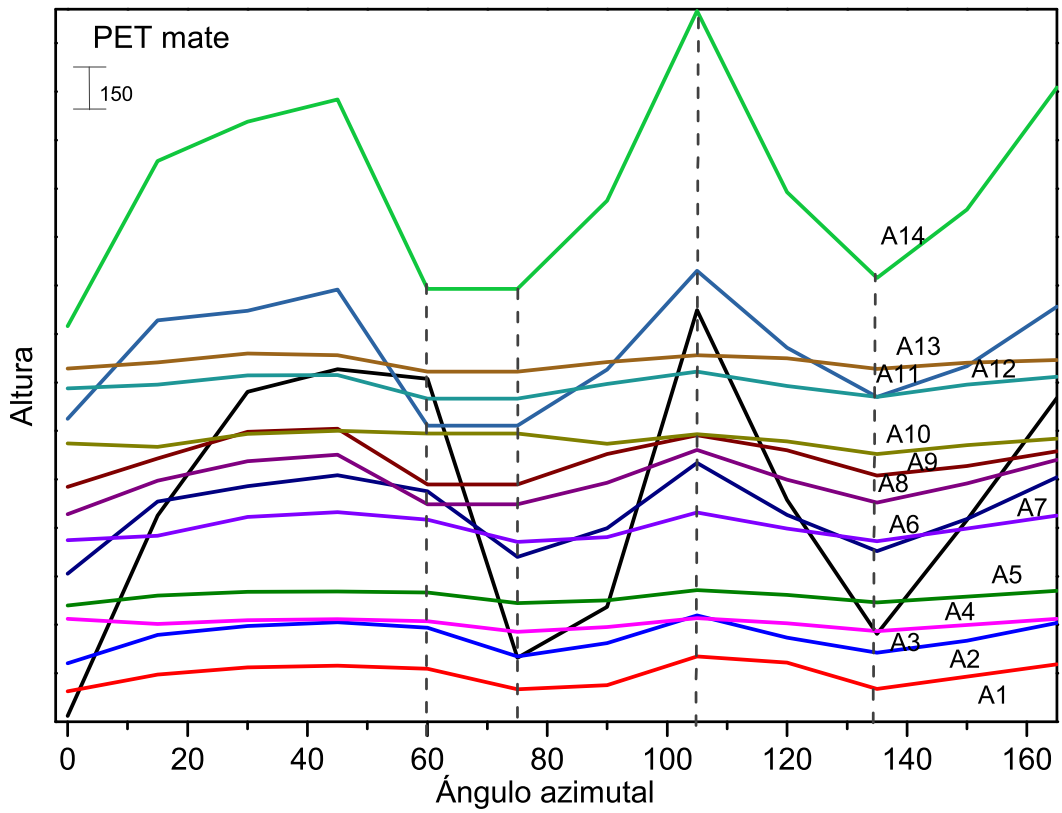


Figura 5.4: Análisis de la dependencia de azimutal de las bandas seleccionadas de PET mate, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.2 con centro espectral en  $1455\text{ cm}^{-1}$ . A1-A14 indican el nombre de la gráfica correspondiente al número de banda analizada.



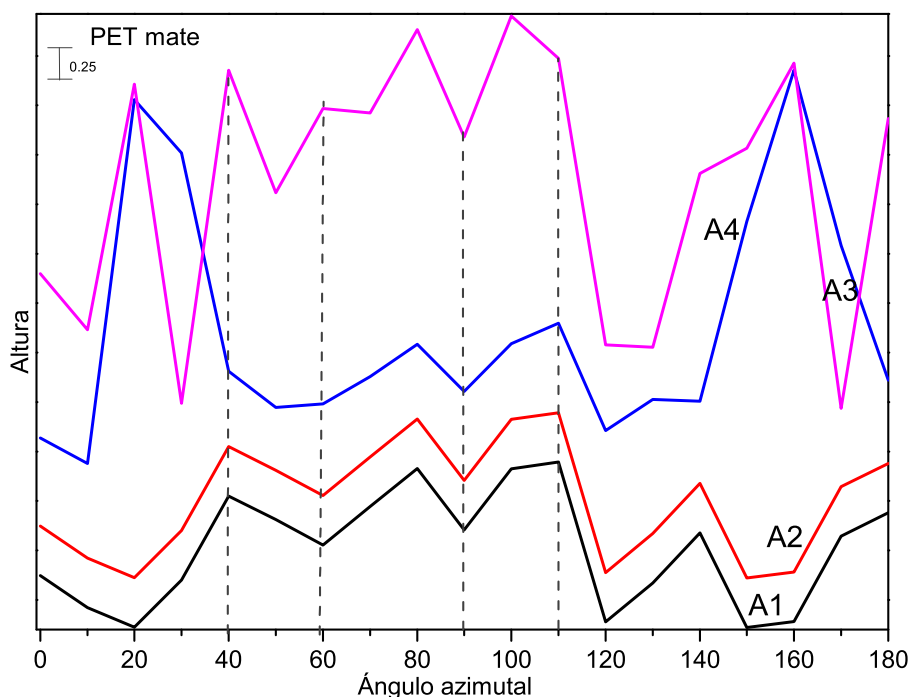


Figura 5.5: Análisis de la dependencia de azimutal de las bandas seleccionadas de PET mate, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.3 con centro espectral en  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A1-A4 indican el nombre de la gráfica correspondiente al número de banda analizada.

La figura 5.6 muestra las vibraciones Raman activas de los grupos funcionales del PET transparente, con la rejilla de difracción centrada en  $1455.294\text{ cm}^{-1}$ ; las cuales corresponden a: ( $\delta_t$ ) de O-C-O localizada en  $633\text{ cm}^{-1}$  el cual a  $75^\circ$ ,  $90^\circ$  y  $105^\circ$  son 22 veces menor que la intensidad a  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $300^\circ$  y  $360^\circ$  que corresponde a la más alta en este modo vibracional, ( $\rho_r$ ) de éster en  $701\text{ cm}^{-1}$ , la intensidad a  $105^\circ$  es 30 veces menor que a  $45^\circ$  siendo esta la mayor intensidad y en los demás ángulos se presentan una intensidad entre 2-60 veces menor que la mayor, para  $\pi_p$ (Anillo C-H) localizado en  $796.5\text{ cm}^{-1}$  la intensidad más grande se localiza a  $45^\circ$  siendo esta 60 veces mayor que la de  $270^\circ$ , mientras que en los otros ángulos oscila entre 20-40 veces menor que la de  $45^\circ$ ,  $\pi_f$ (anillo C-H) a  $858\text{ cm}^{-1}$  se observa a  $150^\circ$  y  $195^\circ$  como la mayor intensidad, siendo esta 12 veces mas grande que la intensidad a  $105^\circ$ , en la cadena plegada a  $998.78\text{ cm}^{-1}$  se observa a  $120^\circ$  la intensidad más grande siendo está 26 veces mayor que la intensidad a  $90^\circ$  la cual permanece con una intensidad pequeña,  $\nu_s$  (C-O glicol) a  $1095.88\text{ cm}^{-1}$  la intensidad más alta se observa a  $45^\circ$ , que es 50 veces más grande que la intensidad a  $90^\circ$ ,  $\pi_p$ (anillo) a  $1116.68\text{ cm}^{-1}$  la intensidad mínima obtenida se encuentra a  $45^\circ$  y  $75^\circ$ , siendo esta 50 veces menor que la que presenta a  $90^\circ$  y  $105^\circ$ ,  $\rho_t$ (CH<sub>2</sub>) a  $1185.65\text{ cm}^{-1}$  las intensidades Raman se observa en un rango de 2 y 30 veces menor, siendo estas la intensidad mínima a  $90^\circ$  y la mayor a  $45^\circ$  respectivamente, para  $\pi_p$ (éster) a  $1294.69\text{ cm}^{-1}$  la intensidad más grande es a  $120^\circ$ , la cual es 27 veces mayor que la de  $90^\circ$  y  $105^\circ$ , para  $\pi_p$ (éster) a  $1416.9\text{ cm}^{-1}$  la intensidad Raman se mantienen relativamente constante observando intensidades entre 2 y 60 veces más pequeñas que la mayor que corresponde a  $120^\circ$  y  $345^\circ$ ,  $\delta_b$ (CH<sub>2</sub>) a  $1461.9\text{ cm}^{-1}$  contiene intensidades más pequeñas en esta primera sección del espectro, que en los anteriores modos vibracionales observándose a  $120^\circ$  y  $300^\circ$ , 30 veces mayor con respecto la de  $105^\circ$ , en el caso del anillo definido a  $1530.9\text{ cm}^{-1}$  es la banda con las intensidades Raman de mayor orden en todo el espectro para este centro de rejilla, donde  $75^\circ$  es 95 veces

más pequeña que la de  $120^\circ$  siendo esta última la más grande y finalmente  $\nu(\text{C}=\text{O})$  a  $1724.68 \text{ cm}^{-1}$  una banda con intensidades grandes dado que se mantiene parcialmente constante entre 2 vez menor que la intensidad a  $45^\circ$  con excepción de  $90^\circ$  y  $60^\circ$  que son 60 y 24 veces menores a este.

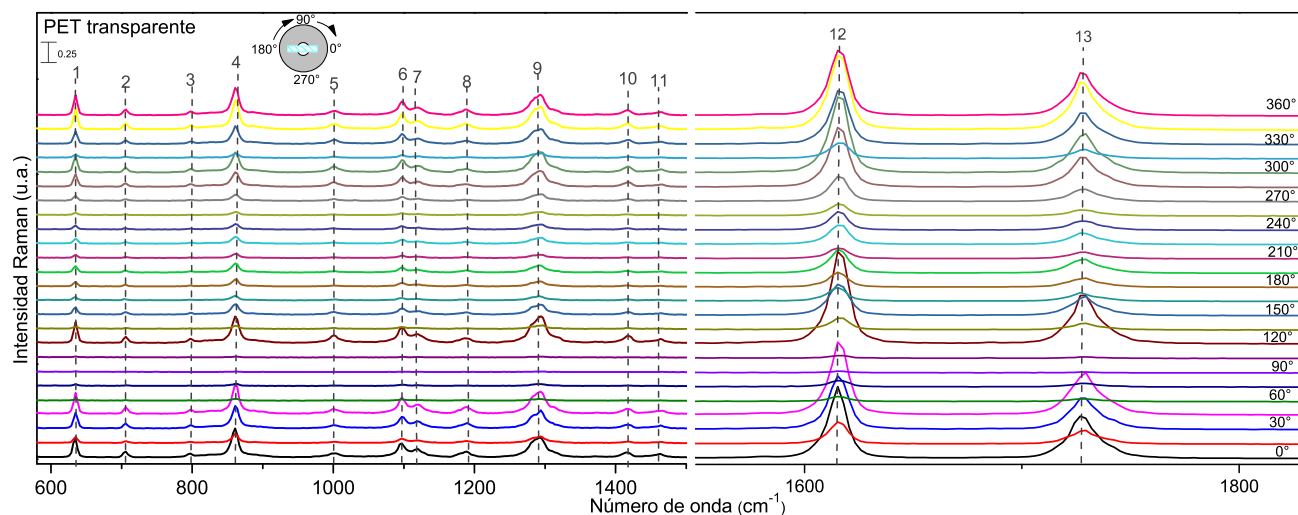


Figura 5.6: Espectros Raman de PET transparente, las mediciones se realizaron cada  $15^\circ$  de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  con centro espectral en  $1455 \text{ cm}^{-1}$

La figura 5.7 muestra las vibraciones Raman activas de los grupos funcionales del PET transparente con la rejilla de difracción centrada en  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ; dentro de este espectro se observan las siguientes bandas: en  $2624 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{CH}_2)$  dentro de la cual se observa a  $150^\circ$  la mayor intensidad siendo 12 veces mayor que de  $195^\circ$ , en  $2909 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2964 \text{ cm}^{-1}$  y  $3004 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu(\text{C-H glicol})$ , para el primer número de onda la intensidad mayor se encuentra a  $360^\circ$  con 30 veces mayor que la de  $165^\circ$ , en el segundo número de onda la mayor intensidad se observa a  $0^\circ$  con 40 veces mayor que a  $105^\circ$  y en  $3004 \text{ cm}^{-1}$  presenta la mayor intensidad a  $0^\circ$  y  $165^\circ$  con 34 veces mayor que a  $165^\circ$ , a  $3084 \text{ cm}^{-1}$  está  $\nu(\text{C-H aromático})$  que presenta una intensidad a  $360^\circ$  133 veces menor que a  $45^\circ$  y finalmente a  $3225 \text{ cm}^{-1}$  podemos observar el enlace OH con una intensidad a  $105^\circ$  13 veces menor que a  $0^\circ$ .

En esta parte podemos inferir que cada uno de los espectros obtenidos están bien definidos en este PET, de acuerdo a su intensidad Raman pueden ser agrupadas de dos o tres espectros bien definidos, por ejemplo  $0^\circ$ ,  $30^\circ$  y  $45^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $225^\circ$  y  $300^\circ$ ,  $345^\circ$  y  $360^\circ$ . estas son reproducibles cada  $45^\circ$  considerando como la primera de sus intensidades mayores a  $45^\circ$ .

La figura 5.8 muestra las vibraciones Raman activas de los grupos funcionales del PET mate con la rejilla de difracción centrada en  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ; dentro de este espectro se observan las siguientes bandas: en  $2855 \text{ cm}^{-1}$   $\nu_s(\text{CH}_2)$  dentro de la cual se observa a  $45^\circ$  la mayor intensidad siendo 4 veces mayor que de  $0^\circ$ , en  $2916 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2973 \text{ cm}^{-1}$  y  $3012 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu(\text{C-H glicol})$ , para el primer número de onda la intensidad mayor se encuentra a  $60^\circ$ , con 22 veces mayor que la de  $0^\circ$ , en el segundo número de onda la mayor intensidad se observa a  $45^\circ$ , con 106 veces mayor que a  $0^\circ$  y en  $3012 \text{ cm}^{-1}$  presenta la mayor intensidad a  $45^\circ$ , con 116 veces mayor que a  $0^\circ$ , a  $3090 \text{ cm}^{-1}$  está  $\nu(\text{C-H aromático})$  que presenta una intensidad a  $0^\circ$ , 113 veces menor que a  $45^\circ$  y finalmente a  $3230 \text{ cm}^{-1}$  podemos observar el enlace OH con una intensidad a  $0^\circ$ , 10 veces menor que a  $45^\circ$ .

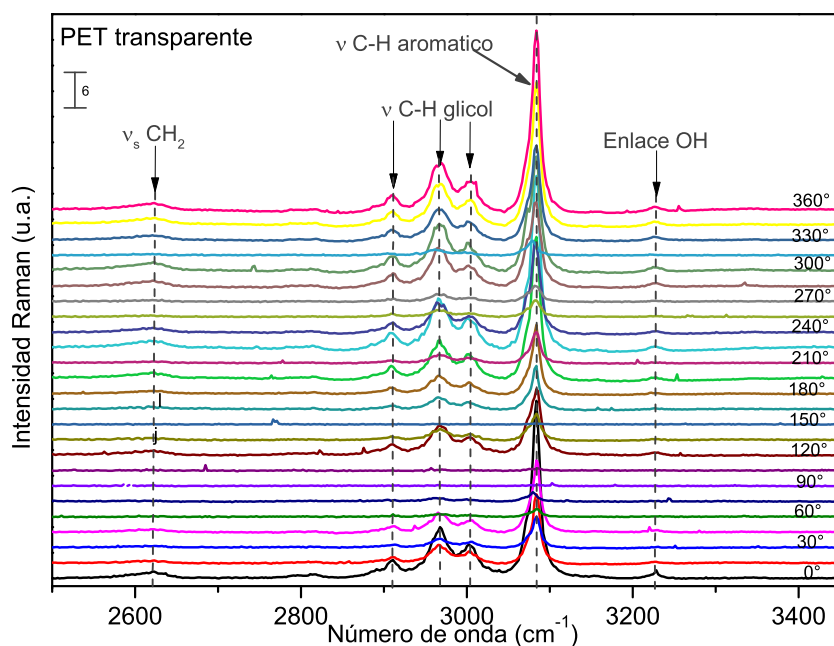


Figura 5.7: Espectros Raman de PET transparente, las mediciones se realizaron cada  $15^\circ$  de  $0^\circ$  a  $360^\circ$  con centro espectral en  $3000\text{cm}^{-1}$ .

De manera similar al PET mate, durante el análisis de cada modo vibracional presente en los espectros obtenidos se realizó un estudio sobre la altura de cada una de las bandas, tal como lo muestra la gráfica 5.8 y 5.9, para de esta manera analizar la forma de línea, proceso mediante el cual se ajustaron los espectros con múltiples curvas gaussianas, donde el principal objetivo fue determinar la proyección de la orientación de la molécula sobre la superficie y así observar si estas eran reproducibles al igual que las bandas presentes; por lo que se verifica que las bandas:  $\delta_t(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ ,  $\rho_t(\text{éster})$ , Cadena plegada, Éster definido en el plano ( $\pi_p$ ), Anillo definido,  $\nu(\text{C}=\text{O})$  y presentan una forma de orientación preferencial debido a que la altura de sus intensidades Raman se veían incrementadas al girar la muestra en los incrementos de  $0^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $270^\circ$ ,  $285^\circ$ ,  $330^\circ$  y  $360^\circ$ , además de que  $\delta_t(\text{O}-\text{C}-\text{O})$ ,  $\rho_t(\text{éster})$ ,  $\pi_p(\text{anillo C-H})$ ,  $\pi_f(\text{Anillo C-H})$ , Cadena plegada,  $\nu_s(\text{C}-\text{O glicol})$ , Anillo en el plano ( $\pi_p$ ),  $\rho_t(\text{CH}_2)$ , Éster en el plano ( $\pi_p$ ), Éster definido en el plano ( $\pi_p$ ),  $\delta_b(\text{CH}_2)$ , Anillo definido,  $\nu(\text{C}=\text{O})$ ,  $\nu_s(\text{CH}_2)$ ,  $\nu(\text{C-H glicol})$ ,  $\nu(\text{C-H aromático})$  y enlace OH analizados son reproducibles.

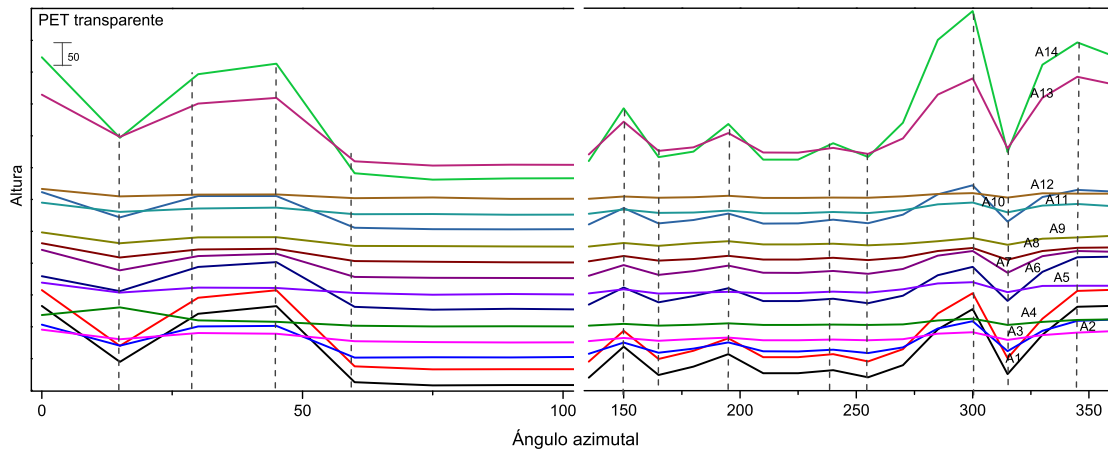


Figura 5.8: Análisis de la dependencia azimutal de las bandas seleccionadas de PET transparente, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.6 con centro espectral en  $1455\text{ cm}^{-1}$ . A1-A14 indican el nombre de la gráfica correspondiente al número de banda analizada.

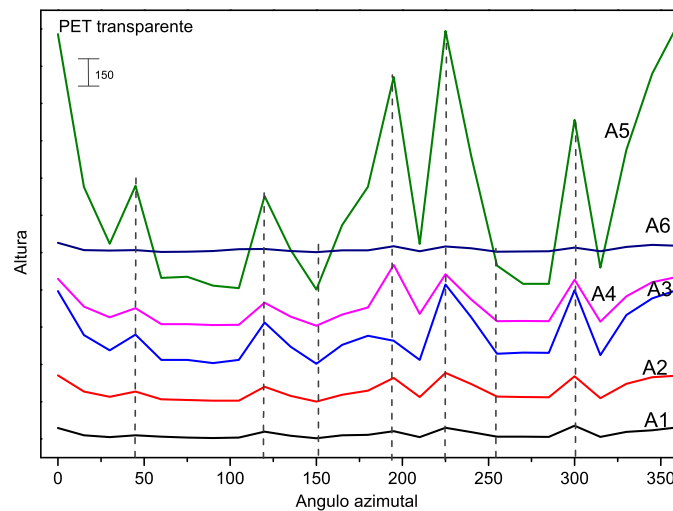


Figura 5.9: Análisis de la dependencia azimutal de las bandas obtenidas del PET transparente, calculando la altura de las bandas seleccionadas de los espectros de la figura 5.7 con centro espectral en  $3000\text{ cm}^{-1}$ . A1-A5 indican el nombre de la gráfica correspondiente al número de banda analizada.

En la tabla 5.3 se muestran las bandas observadas en los espectros del PET mate y PET transparente en el rango espectral de  $1455\text{ cm}^{-1}$  a  $3000\text{ cm}^{-1}$ .

Banda	Descripción	PET mate	PET transparente
Vibración de tijera O-C-O	$\delta_t(O-C-O)$	633	637
Vibración de torsión de anillo de ester	$\rho_t(\text{éster})$	701	705
Anillo C-H definido en el plano	Anillo C-H $\pi_p$	796.5	797.6
Anillo C-H definido fuera del plano	Anillo C-H ( $\pi_f$ )	858	858.67
Cadena plegada		998.78	997.34
Vibración de estiramiento simétrico C-O glicol	$\nu_s$ C-O glicol	1095.88	1095.7
Anillo en el plano	$\pi_p$	1116.68	1119.34
Vibración de torsión CH <sub>2</sub>	$\rho_t$	1185.65	1186.64
Anillo de ester en el plano	$\pi_p$	1294.69	1292.17
Anillo definido en el plano	$\pi_p$	1416.9	1417.42
CH <sub>2</sub> bending	$\delta_b$	1461.9	1464.6
Anillo definido	-	1530.9, 1612.6	1613.8
Vibración de estiramiento C=O	$\nu$ C=O	1724.68	1725.26
Vibración de estiramiento simétrico CH <sub>2</sub>	$\nu_s(\text{CH}_2)$	2855, 2624	-
Vibración de estiramiento C-H glicol	$\nu(\text{C-H})$ glicol	2916, 2973, 3012	2909, 2964, 3004
Vibración de estiramiento C-H aromático	$\nu(\text{C-H})$ aromático	3090	3084
enlace OH		3230	3225

Tabla 5.3: La tabla muestra vibraciones observadas en los espectros de PET mate y PET transparente, en el rango espectral de  $1455 \text{ cm}^{-1}$  a  $3000 \text{ cm}^{-1}$  [4, 22]

Con los resultados obtenidos de las mediciones y cálculos realizados, se puede concluir principalmente que existe una fuerte dependencia de señal Raman con el ángulo azimutal, esto debido a que de acuerdo a las reglas de selección mencionadas en la sección 2.2.2.2 una molécula sera Raman activo si su momento de polarizabilidad cambia durante la vibración por lo que esta debe ser diferente de cero, lo cual es posible observar en este experimento realizado ya que las moléculas del PET presenta un acomodo cristalino razón a la cual se debe dicha dependencia entre la señal Raman y el ángulo azimutal. Asimismo cabe mencionar que las intensidades de cada espectro son buenas, ya que se puede observar el aumento de intensidad Raman a los ángulos  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $195^\circ$ ,  $225^\circ$ ,  $300^\circ$ ,  $345^\circ$  y  $360^\circ$ , de los cuales solo 5 ángulos azimutales coinciden en ser máximos en las rejillas de  $1455 \text{ cm}^{-1}$  y  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , estos ángulos corresponden a  $0^\circ$ ,  $45^\circ$ ,  $120^\circ$ ,  $225^\circ$  y  $360^\circ$ . Además de que casi todos modos vibracionales presentes en el PET mate se encuentran en el PET transparente, excepto  $\nu_s(\text{CH}_2)$ .

## 5.2. Espectroscopia de Reflectancia Diferencial

La segunda parte de este trabajo consistió en la realizar mediciones utilizando RDS con ambas muestras de PET, dado que RDS es una técnica versátil para la caracterización de anisotropías ópticas y mecánicas en polímeros orientados, por lo que es sensible a las propiedades electrónicas de las moléculas del PET [44]. A diferencia de las mediciones realizadas en espectroscopía Raman, estas fueron empleadas en MD y en TD, con diferentes esfuerzos uniaxiales aplicados, tal y como se mencionó en la sección 4.2.1, para de esta manera analizar las transiciones presentes en una y otra dirección, esto debido a que en mediciones realizadas previamente sobre películas de PET para la caracterización de anisotropías por medio de RDS utilizaban está técnica señalando un cambio considerable entre MD y TD, siendo este parte del objetivo de este trabajo, el correlacionar las transiciones electrónicas que ocurren en RDS con espectroscopía Raman e IRSE para de esta manera identificar a que pertenecen cada una de estas transiciones.

En las mediciones realizadas por RDS se colocó la muestra sobre la prensa para con ayuda de ésta aplicar el esfuerzo uniaxial. En el caso del PET mate las mediciones fueron realizadas en un rango espectral de 2.75 -5 eV, debido a que esto nos permite estudiar estudiar la región transparente y de absorción del material al mismo tiempo. En incrementos de 10 puntos con 50 lecturas cada espectro. La longitud inicial de la película en la prensa fue de 2 cm y la longitud final de 3 cm, realizando el estiramiento de la muestra cada 0.5 mm; por lo que la deformación aplicada  $\delta$  (el cual es determinado a partir de  $\delta = \frac{\Delta l}{l_0}$ ) fue de 0 a 0.50 en ambos casos, MD y TD. Los siguientes espectros corresponden a las mediciones de RDS, ver figura 5.10 y 5.11.

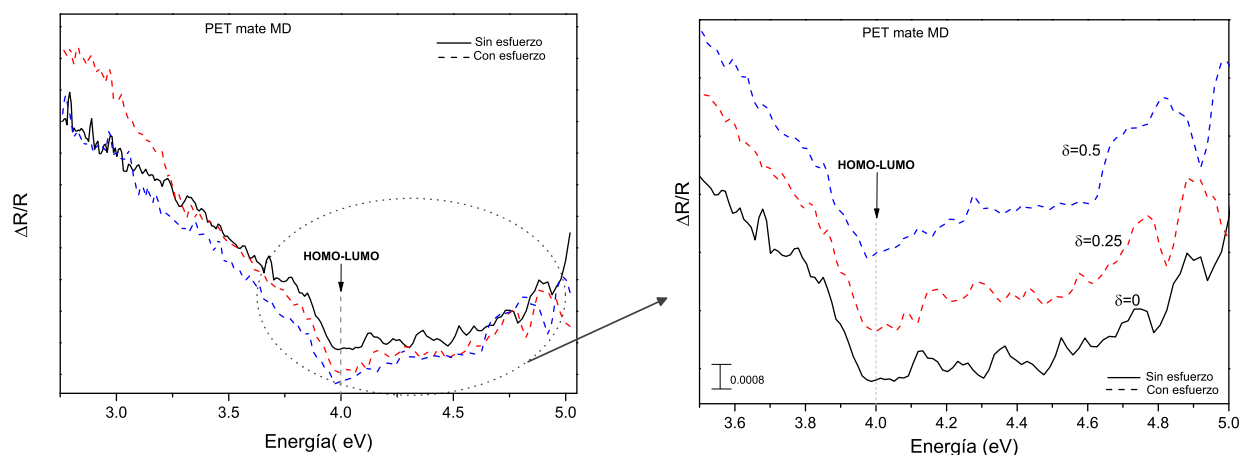


Figura 5.10: Espectros RDS de PET mate a lo largo de MD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación  $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición.

En tales espectros se puede observar que muestran ruido que no permite identificar adecuadamente cada una de las transiciones electrónicas que ocurren, aunque podemos resaltar la transición más característica del PET aproximadamente en 4 eV que corresponde a la transición HOMO-LUMO, por otra parte cerca de 4.1 eV y 4.3 eV se puede observar la transición electrónica perteneciente al grupo carbonilo; mientras que abajo de 3.5 eV se encuentra la región transparente del material.

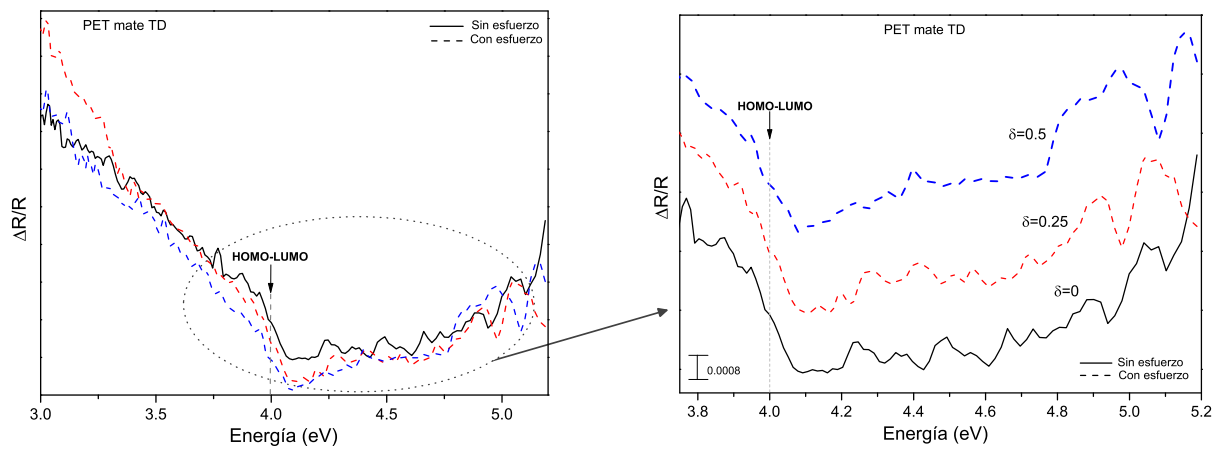


Figura 5.11: Espectros RDS de PET mate a lo largo de TD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación  $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición.

En el caso del PET transparente, las mediciones fueron realizadas en un rango espectral de 3-4.7 eV. En incrementos de 10 puntos y con 100 lecturas. La longitud inicial fue de 3 cm a una longitud final de 4.2 cm, realizando el estiramiento cada 0.2 mm; por lo que la deformación aplicada  $\delta$  fue de 0 a 0.4, en ambos casos MD y TD. Los siguientes espectros corresponden a las mediciones de RDS, ver figura 5.12 y 5.13.

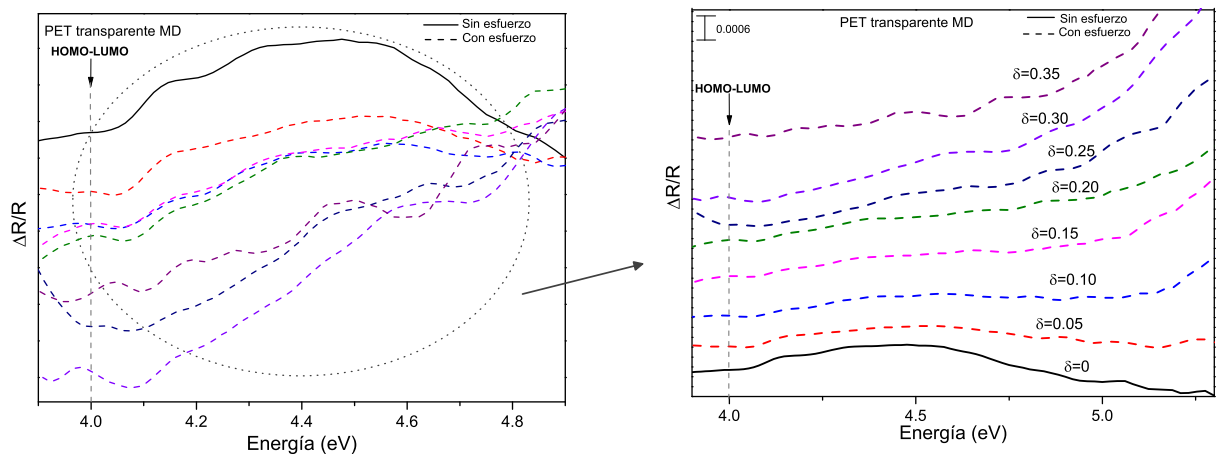


Figura 5.12: Espectros RDS de PET transparente a lo largo de MD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación  $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición.

Estos espectros a diferencia de los obtenidos del PET mate son muy limpios, lo que ayuda a identificar claramente cada uno de las transiciones que se producen en la película debido a la deformación aplicada  $\delta$ , tal como muestra en  $\delta=0$  a  $\sim 4.2$  eV que se observa una transición que se separa en dos transiciones bien definidas en  $\delta=0.35$ ,

ver figura 5.12. Mientras que en la figura 5.13, se muestran la separación de las transiciones a partir de  $\delta=0.05$  pero mas definidos en  $\delta=0.30$ . Además de que podemos resaltar la transición más característica del PET aproximadamente en 4 eV que corresponde a la transición HOMO-LUMO, por otra parte cerca de 4.1 eV y 4.3 eV se puede observar la transición electrónica perteneciente al grupo carbonilo; mientras que a 3.5 eV se encuentra la región transparente del material.

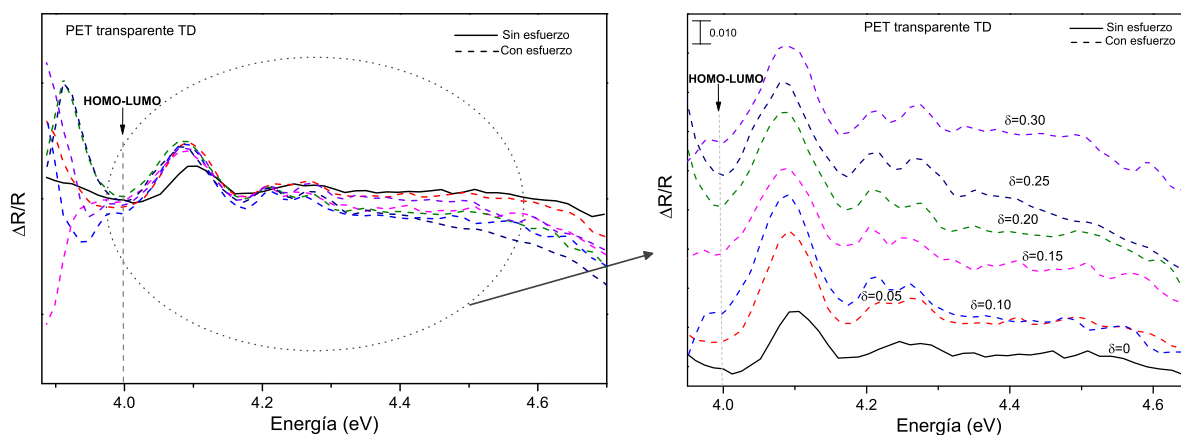


Figura 5.13: Espectros RDS de PET transparente a lo largo de TD, los espectros de línea punteada corresponden a los obtenidos después de aplicar la deformación  $\delta$ . La gráfica de la izquierda muestra todo el rango espectral completo sobre el cual se realizó la medición.

En esta sección podemos inferir que el PET transparente nos permite realizar un mejor análisis de las transiciones, por lo que es posible observar que para el PET transparente a lo largo de TD existe un aumento en las anisotropías, además de que este presenta una mayor rigidez en TD que en MD teniendo como consecuencia una mayor orientación molecular y posiblemente mayor grado de cristalización. De las mediciones realizadas por RDS podemos concluir que el PET transparente en TD es más sensible al esfuerzo uniaxial inducido que el PET mate, además de que esta técnica es sensible a las propiedades electrónicas de las moléculas del PET, proporcionando de esta manera información conformacional de este.

### 5.3. Elipsometría espectroscópica en Infrarrojo

La tercer y ultima parte de este trabajo consistió en la realización de las mediciones de espectroscopía Elipsométrica en Infrarrojo (IRSE), que al igual que en RDS se realizaron en dos direcciones, dirección a la máquina (MD) y dirección transversal a la máquina (TD), para de esta manera colocar las muestras sobre la prensa, aplicar el esfuerzo uniaxial y poder analizar la deformación uniaxial aplicada  $\delta$ .

#### 5.3.1. PET mate

Como se mencionó en la sección 4.1.3. Las mediciones de elipsometría espectroscópica en infrarrojo (IRSE) se pueden realizar por reflexión (r-IRSE) o bien por transmisión (t-IRSE). En el caso del PET mate las mediciones



se llevaron a cabo por medio de reflexión, a ángulos de incidencia de  $25^\circ$  a  $70^\circ$  cada  $15^\circ$  en un rango espectral de  $230\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  para las dos direcciones, MD y TD. En el PET mate la longitud inicial fue de  $2\text{ cm}$  y longitud final de  $3.1\text{ cm}$ , siendo la deformación aplicada  $\delta$  de  $0$  a  $0.55$ , tanto a lo largo de MD como de TD.

### 5.3.1.1. Estiramiento en dirección a la máquina (MD)

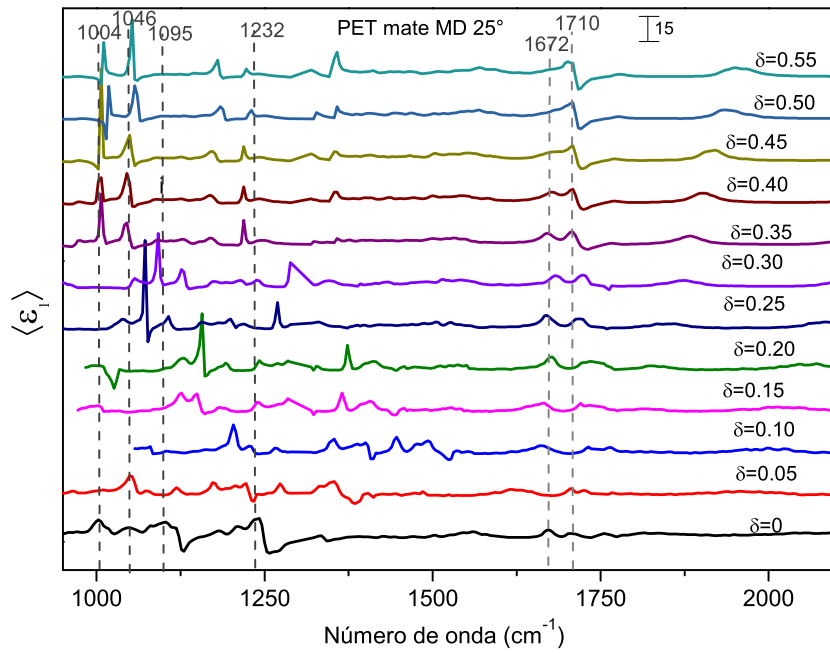
De la figura 5.14 a 5.17 se muestra la comparación de los espectros obtenidos por IRSE del PET mate en MD con los diferentes esfuerzos ejercidos sobre la muestra que van desde  $0$  a  $0.55$ , en términos de la función pseudodielectrica  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  y  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  a ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$ .

En la figura 5.14 se observan los espectros obtenidos a  $25^\circ$  así como las diferentes bandas características del PET.

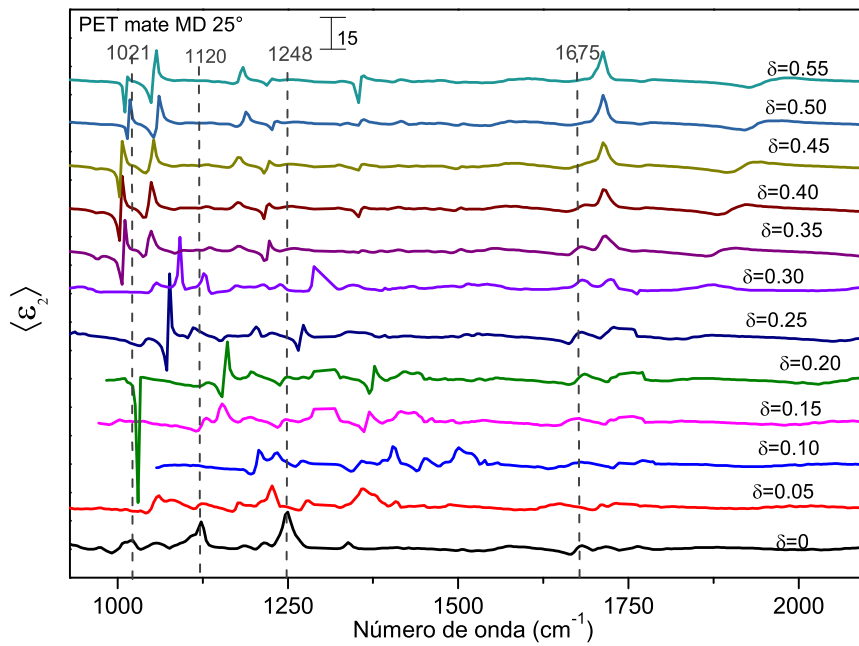
Al igual que en espectroscopía Raman es posible identificar las diferentes bandas presentes en cada espectro. En la figura 5.14 (a), se muestran los espectros en términos de  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  obtenidos a  $\phi_{inc} = 25^\circ$  para la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ), se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al cambiar el esfuerzo, ya que a manera en que este se incrementa se presentan diferentes modos vibracionales tales como: vibración de estiramiento antisimétrico C-O glicol ( $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$ ) que se observa en  $1004\text{ cm}^{-1}$  la cual muestra una intensidad 8 veces mayor en  $\delta = 0.55$  que en  $\delta = 0$ , y presenta un corrimiento hasta  $1017\text{ cm}^{-1}$ , está vibración observar señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa. La vibración de estiramiento simétrico C-O glicol ( $\nu_s(\text{C-O glicol})$ ) se observa en  $1095\text{ cm}^{-1}$  que tiene un corrimiento hasta  $1081\text{ cm}^{-1}$  muestra una intensidad en  $\delta = 0.55$ , 8 veces mayor que a  $\delta = 0$ . Otro modo es la vibración en el plano del anillo de éster ( $\pi_p(\text{éster})$ ) la cual se observa a  $1232\text{ cm}^{-1}$  y se corre hasta  $1355\text{ cm}^{-1}$  que es 4 veces mayor cuando  $\delta = 0$  que a  $\delta = 0.35$ . A  $1672\text{ cm}^{-1}$  se presenta la vibración del anillo definido la cual desaparece en  $\delta = 0.45$  y  $0.55$  y tiene un corrimiento hasta  $1684\text{ cm}^{-1}$ . Finalmente se observa la vibración de estiramiento C=O ( $\nu(C=O)$ ) en  $1710\text{ cm}^{-1}$  que se corre hasta  $1725$  que es 3 veces mayor en  $\delta = 0.30$  que en  $\delta = 0$  y cambia de forma desde  $\delta = 0.35$  a  $0.55$  siendo este último, donde se observa el esfuerzo ( $\delta$ ).

En figura 5.14 (b), se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  obtenidos a  $25^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ), en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales: la vibración de estiramiento antisimétrico C-O glicol ( $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$ ) que se encuentra en  $1021\text{ cm}^{-1}$  cambia de forma con respecto a  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  con un corrimiento hacia la derecha hasta  $1091\text{ cm}^{-1}$  y tiene una intensidad 11 veces mayor en  $\delta = 0.40$  que a  $\delta = 0$ , en  $1120\text{ cm}^{-1}$  y  $1248\text{ cm}^{-1}$  se observa la vibración en el plano del anillo de éster ( $\pi_p(\text{éster})$ ) el cual a  $1120\text{ cm}^{-1}$  se corre a  $1184\text{ cm}^{-1}$  y en  $\delta = 0$  es 9 veces mayor que en  $\delta = 0.35$ , en  $1248\text{ cm}^{-1}$  cambia de forma, se desplaza en dirección a la izquierda hasta  $1183\text{ cm}^{-1}$  y tiene una intensidad 12 veces mayor a  $\delta = 0$  que a  $\delta = 0.55$ , finalmente encontramos el anillo definido en  $1675\text{ cm}^{-1}$  se desplaza hasta  $1712$ , además de que cambia de forma y de intensidad, observándose la intensidad 6 mayor a  $\delta = 0.45$  que a  $\delta = 0$ .

Aunque los espectros observados en las figuras 5.14 (a) y (b) se muestran más definidos en los últimas bandas ( $\sim 1672 - 1710\text{ cm}^{-1}$ ), nos indican que existe una relajación interna a nivel molecular del PET, más sin embargo esta no se debe a un cambio físico de la película, es decir, debido a que se resbala la película de la prensa, más bien es debido a una relajación interna dentro de los grupos funcionales que conforman el PET, razón por la que existen los desplazamientos de las bandas localizadas. Estas relajaciones se presentan en cada uno de los ángulos analizados por lo que solo se mencionan una vez.



(a)

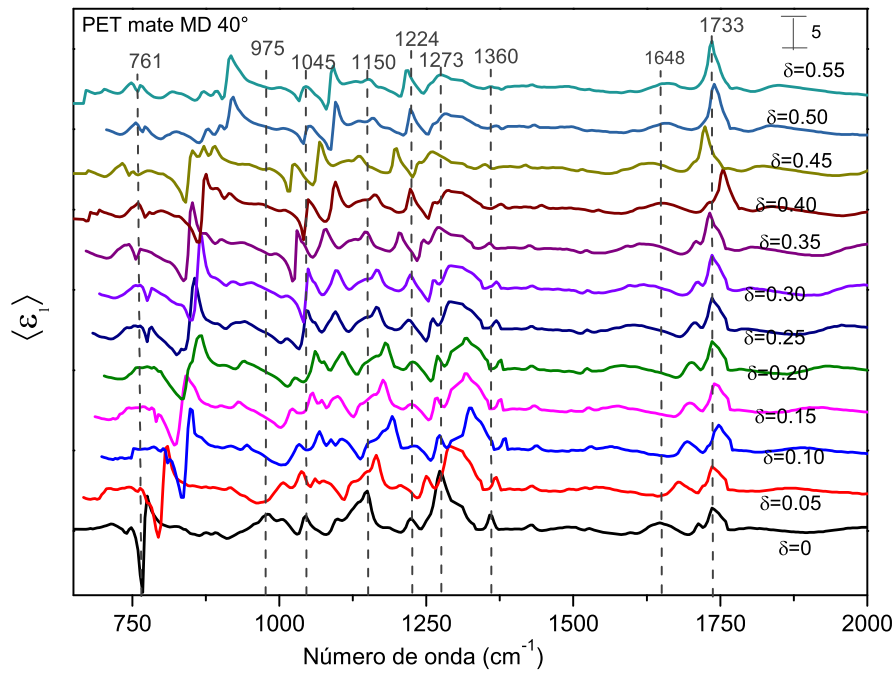


(b)

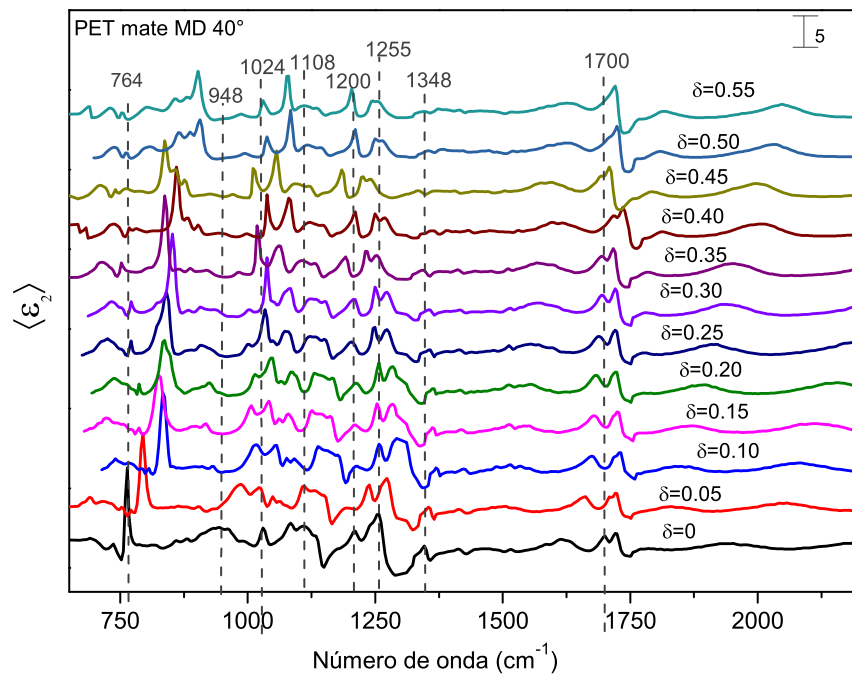
Figura 5.14: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de  $25^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) Parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) Parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$

En la figura 5.15 (a), se muestran los espectros de  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  obtenidos a  $\phi_{inc} = 40^\circ$  para la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ) en MD. Se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al incrementar el esfuerzo, localizando algunos de modos vibracionales característicos del PET, tales como:  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  el cual se observa a  $764 \text{ cm}^{-1}$  que cambia de forma y presenta una intensidad 3 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ , además de que esta se desplaza hacia la derecha hasta  $917 \text{ cm}^{-1}$ , esta vibración muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa. La vibración  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  que se observa a  $975 \text{ cm}^{-1}$  y  $1045 \text{ cm}^{-1}$  en el primer número de onda se observa una intensidad 6 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.25$  además de que esta banda se corre hasta  $1045 \text{ cm}^{-1}$ , para el segundo número de onda la intensidad es 2 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0$  con un corrimiento a  $1093 \text{ cm}^{-1}$ . A  $1150 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que se corre a  $1192 \text{ cm}^{-1}$  y su intensidad en  $\delta=0.30$  es 3 veces mayor que a  $\delta=0.55$ . La vibración  $\pi_p(\text{éster})$  se observa a  $1224 \text{ cm}^{-1}$  que es 3 veces mayor cuando  $\delta=0$  que a  $\delta=0.35$  con un ligero corrimiento hacia la izquierda a  $1198 \text{ cm}^{-1}$  en  $\delta=0.35$  y  $0.45$ . En  $1273 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta_b(\text{O-C-H glicol})$  se corre a  $1326 \text{ cm}^{-1}$ , presenta 7 veces mayor intensidad a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.45$ . A  $1360 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_w(\text{CH}_2)$  se mantiene con la misma intensidad en todos los  $\delta$  pero tiene un corrimiento a  $1384 \text{ cm}^{-1}$ . A  $1648 \text{ cm}^{-1}$  se presenta la vibración del anillo definido la cual al igual que el modo anterior presenta la misma intensidad en todos los  $\delta$  y finalmente se observa  $\nu(\text{C=O})$  en  $1733 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento a  $1753 \text{ cm}^{-1}$ , y presenta una intensidad 3 veces mayor en  $\delta=0.55$  que en  $\delta=0$  por lo que el incremento en la intensidad varía conforme se incrementa  $\delta$ .

En figura 5.15 (b), se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  obtenidos a  $40^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ), en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  se localizó en  $764 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento hacia la derecha hasta  $902 \text{ cm}^{-1}$ , en el que  $\delta=0$  es 11 veces mayor que la intensidad a  $\delta=0.45$ . En  $795 \text{ cm}^{-1}$  se observa la  $\pi_p$  (anillo C-H) la cual se observa a partir de  $\delta=0.05$  donde está es 9 veces mayor que a  $\delta=0.55$ , además de que muestra un corrimiento hasta  $850 \text{ cm}^{-1}$ .  $\rho_r$  localizada en  $948 \text{ cm}^{-1}$  y  $1024 \text{ cm}^{-1}$ , en el primer número de onda se observa un corrimiento a  $1012 \text{ cm}^{-1}$  y su intensidad es 3 veces mayor a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.55$ , en el segundo número de onda el corrimiento e hasta  $1079 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 3 veces mayor en  $\delta=0.30$  con respecto a los demás  $\delta$ . En  $1108 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  el cual cambia de forma y muestra un corrimiento hasta  $1152 \text{ cm}^{-1}$ , que tiene una intensidad 3 veces mayor en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En  $1200 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del enlace -C-C- con un corrimiento a  $1238 \text{ cm}^{-1}$ , para esta vibración su intensidad es 2 veces mas grande a  $\delta=0.55$  que en los otros  $\delta$ . En  $1255 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\pi_p(\text{éster})$  con un corrimiento a  $1302$ , además de tener una intensidad 3 veces mayor en  $\delta=0$  que en  $\delta=0.25$ . En  $1348 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\rho_w(\text{CH}_2)$  con un corrimiento a  $1369 \text{ cm}^{-1}$ , para esta vibración su intensidad es 2 veces más a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.45$  y finalmente encontramos a  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$  con un corrimiento a  $1731$ , el cual a  $\delta=0.55$  es 2 veces más pequeño que a  $\delta=0$ .



(a)

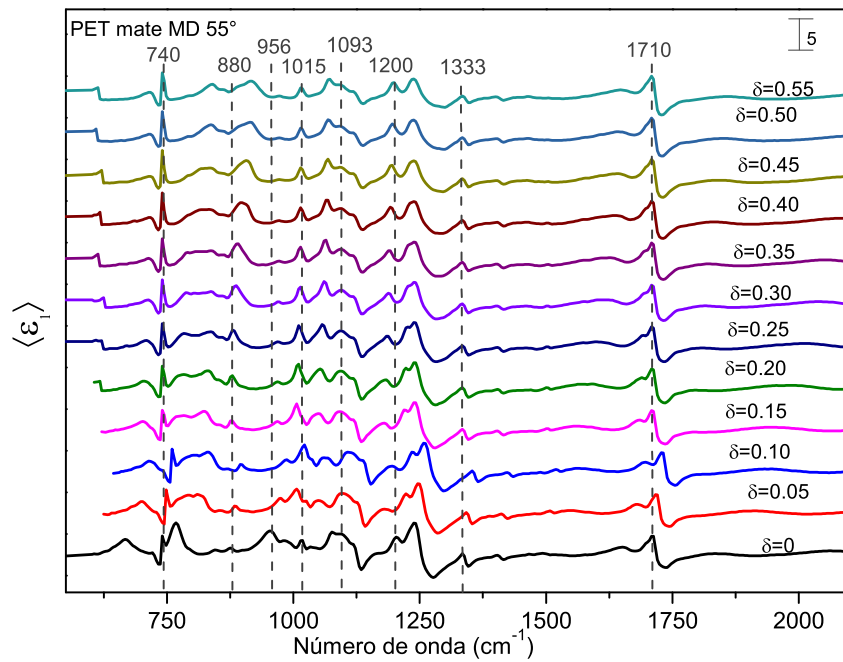


(b)

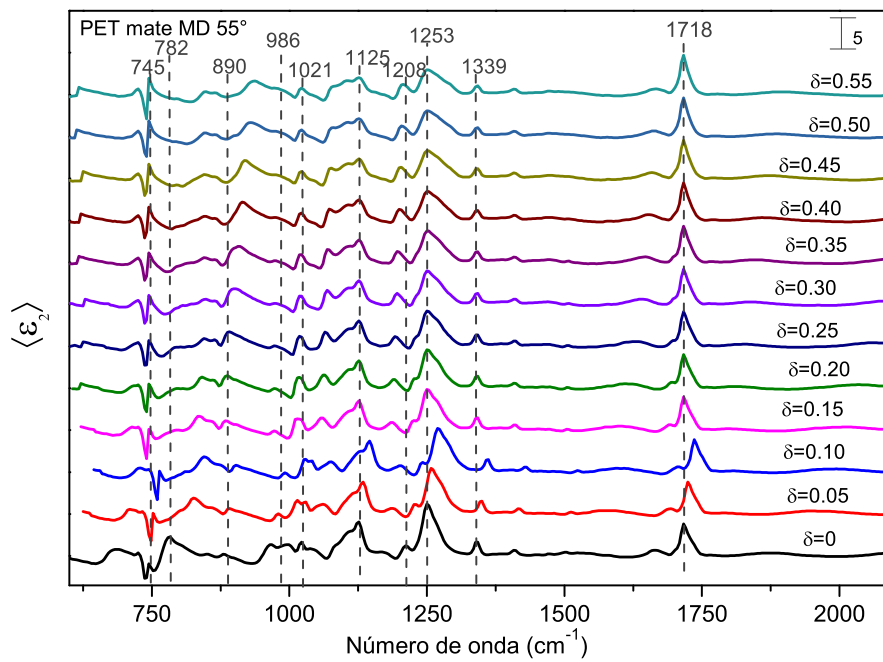
Figura 5.15: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de  $40^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) Parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) Parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$

En la figura 5.16 (a), se muestran los espectros en términos de  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  obtenidos a  $\phi_{inc} = 55^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ) en MD. Se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al incrementar la deformación, ya que a manera en que este se incrementa se presentan diferentes modos vibracionales tales como:  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  que se observa a  $740 \text{ cm}^{-1}$  que se desplaza a  $757 \text{ cm}^{-1}$ , además de que se mantiene con la misma intensidad en cada uno de los espectros. La vibración  $\pi_f(\text{anillo C-H})$  se localiza en  $880 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento a  $918 \text{ cm}^{-1}$ , con una intensidad 2 veces más grande  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . Estas dos vibraciones,  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  y  $\pi_f(\text{anillo C-H})$  muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa. La vibración  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  que se observa en  $956 \text{ cm}^{-1}$  que se desplaza a  $958 \text{ cm}^{-1}$  y  $1015 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento a  $1005 \text{ cm}^{-1}$ , las muestran una intensidad 14 veces mayor en  $\delta=0$  que en  $\delta=0.55$ .  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se observa en  $1093 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento a  $1116 \text{ cm}^{-1}$ , para este caso la intensidad en  $\delta=0.55$  es 2 veces mayor que a  $\delta=0.10$ . En  $1200 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del enlace -C-C- que es 2 veces mayor en  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ . En  $1333 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_w(\text{CH}_2)$  con una intensidad 2 veces mayor en  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$  y finalmente se observa  $\nu(\text{C=O})$  en  $1710 \text{ cm}^{-1}$  la cual presenta la misma intensidad para todas las  $\delta$ .

En figura 5.16 (b), se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  obtenidos a  $55^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ), en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  se localiza en  $745 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento a  $764 \text{ cm}^{-1}$  y en  $785 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento a  $849 \text{ cm}^{-1}$ , esta vibración tiene una intensidad 2 veces mas grande en  $\delta=0$  que en  $\delta=0.05$  y  $0.10$ . En  $890 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\rho_r(\text{CH}_2)$  que se corre a  $938 \text{ cm}^{-1}$  en los que el incremento de la intensidad se observa en orden ascendente siendo  $\delta=0$  24 veces mas pequeño que a  $\delta=0.55$ . La cadena plegada se localizó en  $986 \text{ cm}^{-1}$  con un corrimiento a  $991 \text{ cm}^{-1}$ , vibración en la que la intensidad es 5 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.45$ . En  $1021 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  con un corrimiento a  $1032 \text{ cm}^{-1}$ , esta vibración tiene una intensidad 3 veces mayor en  $\delta=0.20$  que a  $\delta=0$ , en  $1125 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\pi_p(\text{éster})$  que cambia de forma e intensidad siendo 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.25$ . En  $1208 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del enlace -C-C- que es 2 veces mayor en  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ .  $1253 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\pi_p(\text{éster})$  es 2 veces mayor en  $\delta=0$  que en  $\delta=0.55$ . En  $1339 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\rho_w\text{CH}_2$  es 2 veces más grande a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$  y finalmente encontramos a  $1718 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C=O})$  el cual no presenta cambios ante la deformación aplicada.



(a)

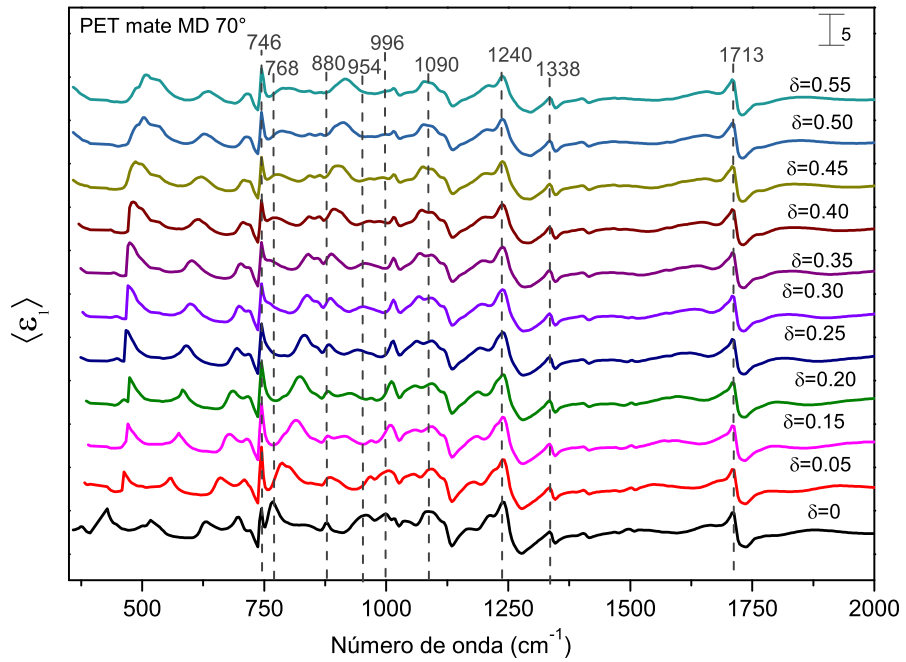


(b)

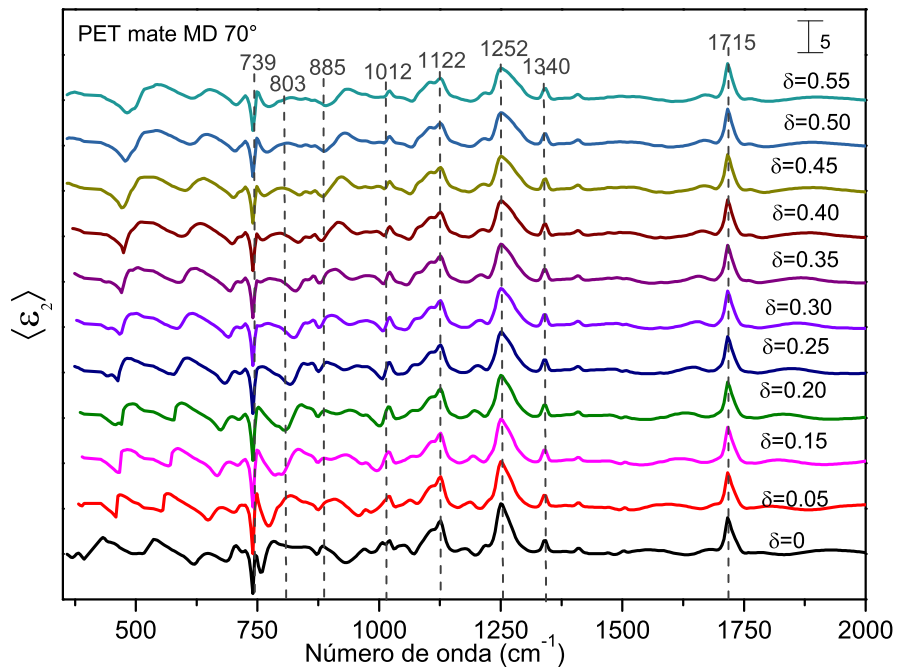
Figura 5.16: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de  $55^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$

En la figura 5.17 (a), se muestran los espectros de  $\langle \epsilon_1 \rangle$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 70^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial aplicado ( $\delta$ ) en MD, se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al incrementar la deformación, ya que a manera en que este se incrementa se presentan diferentes modos vibracionales tales como:  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  que se observa a  $746 \text{ cm}^{-1}$  y  $768 \text{ cm}^{-1}$  presenta una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0$  en ambos casos, esta vibración muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa.  $\pi_f(\text{anillo C-H})$  que es 3 veces más grande  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ .  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  que se observa en  $954 \text{ cm}^{-1}$  y  $996 \text{ cm}^{-1}$  se observa que la intensidad se incrementa con respecto a  $\delta$  siendo  $\delta=0.55$  2 veces mayor que a  $\delta=0$  en ambos casos.  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se observa en  $1090 \text{ cm}^{-1}$  esté muestra una intensidad en  $\delta=0$  es 2 veces mayor que a  $\delta=0.15$ . En  $1240 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\pi_p(\text{éster})$  que es 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ . A  $1338 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_w(\text{CH}_2)$  con una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$  y finalmente se observa  $\nu(\text{C=O})$  en  $1713 \text{ cm}^{-1}$  la cual presenta una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.15$  que a  $\delta=0$ .

En figura 5.17 (b), se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\langle \epsilon_2 \rangle$  obtenidos a  $70^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ), en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  que se localiza a  $739 \text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad 2 veces mas grande en  $\delta=0.05$  que en  $\delta=0.55$ . En  $803 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\pi_p$  la cual cambia de forma y de intensidad observándose la más alta en  $\delta=0$  con 4 veces mayor que en  $\delta=0.55$ . En  $885 \text{ cm}^{-1}$  se observa que  $\rho_r(\text{CH}_2)$  decrece con respecto a  $\delta$  siendo  $\delta=0$ , 2 veces mas grande que a  $\delta=0.40$ . En  $1012 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\pi_p(\text{anillo C-H})$  el cual la intensidad no cambia para ningún  $\delta$ . En  $1122 \text{ cm}^{-1}$  y  $1252 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\pi_p$  éster que cambia de intensidad, en el primer número de onda la intensidad es 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$  para ambos números de onda. En  $1340 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\rho_w$   $\text{CH}_2$  es 2 veces más grande a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.55$  y finalmente encontramos a  $1713 \text{ cm}^{-1}$   $\nu(\text{C=O})$  el cual no presenta variación en la intensidad de los espectros para ningún  $\delta$ .



(a)



(b)

Figura 5.17: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de  $70^\circ$ . Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial ejercida sobre la muestra en MD. (a) Parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) Parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$



Al analizar cada uno de los modos vibracionales presentes en los espectros obtenidos se realizó un estudio sobre la dependencia de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  con ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de MD, con cada una de los modos vibracionales, proceso mediante el cual se analizó la frecuencia obtenida con cada uno de las deformaciones aplicadas, ver figura 5.18 a 5.23.

En la figura 5.18 (a) se presenta el análisis de la vibración de estiramiento antisimétrico C-O glicol,  $\nu_{as}$ (C-O glicol), en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para esta vibración. Para este caso a  $\phi_{inc}=40^\circ$  muestran una mayor variación en la frecuencia con respecto a los otros ángulos en  $\delta=0.30$ ,  $0.35$ ,  $0.45$  y  $0.50$ .

En la figura 5.18 (b) se presenta el análisis de la vibración de estiramiento C=O,  $\nu$ (C=O glicol), en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para esta vibración. Para este caso las frecuencias presentan una variación mínima, sin embargo a  $\phi_{inc}=40^\circ$  muestra una mayor variación con respecto a los otros ángulos en  $\delta=0.10$  y  $0.45$ .

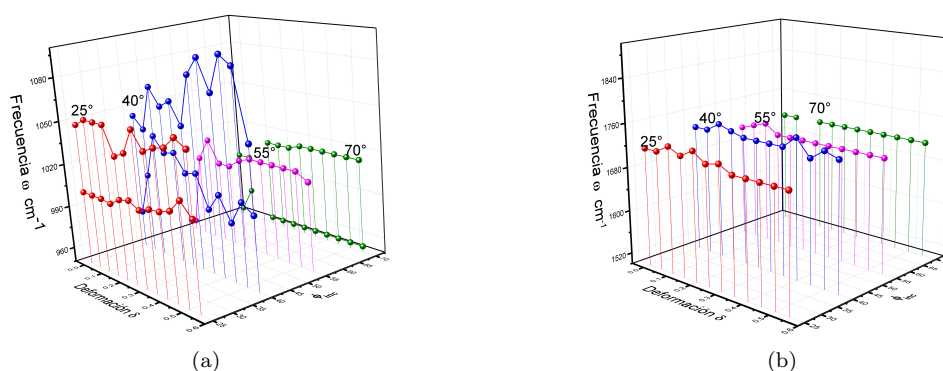


Figura 5.18: Análisis de la dependencia de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de estiramiento antisimétrico C-O glicol,  $\nu_{as}$ (C-O glicol). (b) Vibración de estiramiento C=O,  $\nu$ (C=O).

En la figura 5.19 (a) se presenta el análisis de la vibración de aleteo  $\text{CH}_2$ ,  $\rho_w(\text{CH}_2)$ , en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para esta vibración. Para este caso a  $\phi_{inc}=40$  muestran una mayor variación en la frecuencia con respecto a los otros ángulos en  $\delta=0.10$  y  $0.40$ .

En la figura 5.19 (b) se presenta el análisis de la vibración de anillo definido fuera del plano C-H+C=O,  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$ , en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para esta vibración. Para este caso las frecuencias presentan una mayor variación a  $\phi_{inc}=40^\circ$  con  $\delta=0.10$ ,  $0.30$ ,  $0.40$ ,  $0.55$  y para  $\phi_{inc}=70^\circ$  con  $\delta=0.10$ ,  $0.15$ ,  $0.20$ ,  $0.25$  y  $30$ .

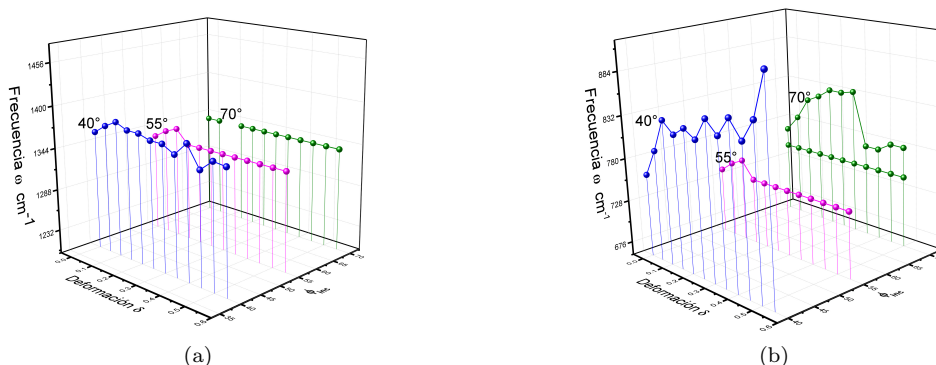


Figura 5.19: Análisis de la dependencia de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de aleteo,  $\rho_w$  ( $\text{CH}_2$ ). (b) Anillo C-H+O definido fuera del plano,  $\pi_p$  (C-H+O).

En la figura 5.20 (a) se presenta el análisis de la vibración de estiramiento simétrico C-O glicol,  $\nu_s$  (C-O glicol), en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para esta vibración. Para este caso a  $\phi_{inc}=25^\circ$  muestra una mayor variación en la frecuencia con respecto a los otros ángulos para  $\delta=0.40, 0.45, 0.50, 0.55$ .

En la figura 5.20 (b) se presenta el análisis de la vibración en el plano del anillo de éster,  $\pi_p$  (éster), en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para esta vibración. Para este caso las frecuencias a  $\phi_{inc}=25^\circ$  muestran una mayor variación en la frecuencia con respecto a los otros ángulos para  $\delta=0.05$  y  $0.25$ .

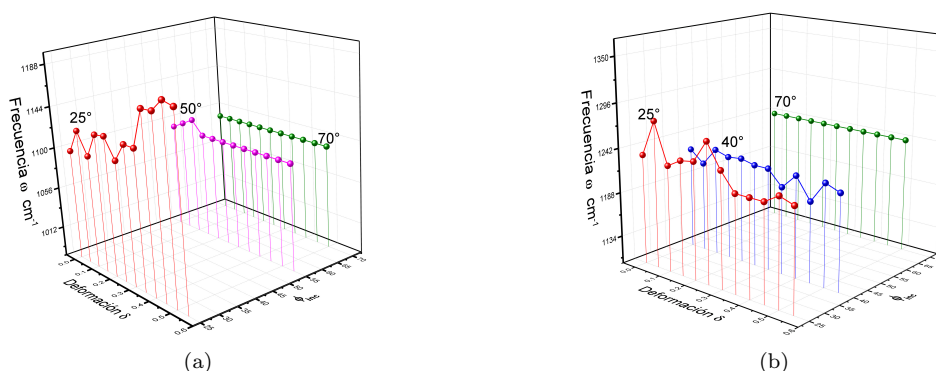


Figura 5.20: Análisis de la dependencia de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$  de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de estiramiento simétrico C-O glicol,  $\nu_s$  (C-O glicol) para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$ . (b) Vibración en el plano del anillo de éster,  $\pi_p$  (éster) para ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $70^\circ$ .

En la figura 5.21 (a) se presenta el análisis de la vibración del anillo definido, en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ$  y  $40^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para está vibración. Para este caso a  $\phi_{inc}=40^\circ$  a  $\delta=0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35$  y  $0.40$  son mayores que a  $25^\circ$ .

En la figura 5.21 (b) se presenta el análisis de la vibración en el plano del anillo de éster,  $\pi_p(\text{éster})$ , en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $55^\circ$  y  $70^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al variar el ángulo de incidencia e incrementar la deformación para está vibración. Para este caso las frecuencias a  $\phi_{inc}=55^\circ$  a  $\delta=0.10, 0.45, 0.50$  y  $0.55$  son mayores que a  $70^\circ$ .

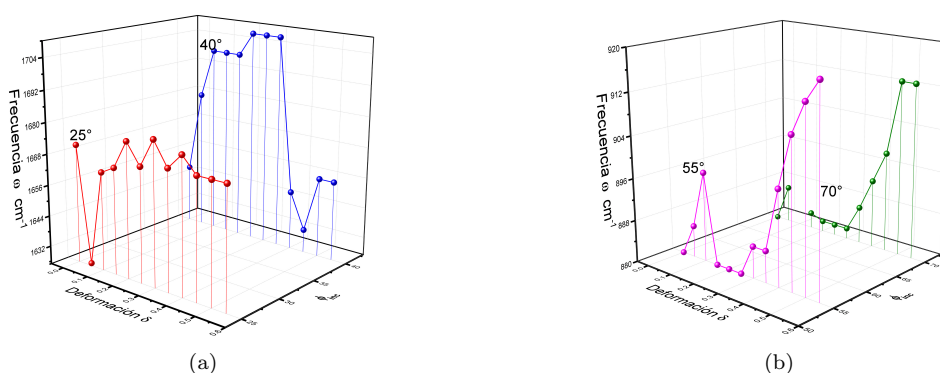


Figura 5.21: Análisis de la dependencia de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $25^\circ, 40^\circ, 55^\circ$  y  $70^\circ$  de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración del anillo definido para ángulos de incidencia de  $25^\circ$  y  $40^\circ$ . (b) Anillo C-H definido fuera del plano,  $\pi_f(\text{C-H})$  para ángulos de incidencia de  $55^\circ$  y  $70^\circ$ .

En la figura 5.22 (a) se presenta el análisis de la vibración de torsión  $\text{CH}_2$ ,  $\rho_t(\text{CH}_2)$ , en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para el ángulo de incidencia de  $40^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al incrementar la deformación para está vibración. Observándose el mayor cambio de frecuencia en  $\delta=0.10$ .

En la figura 5.22 (b) se presenta el análisis de la vibración O-C-H glicol doblado,  $\delta_b(\text{O-C-H glicol})$ , en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para el ángulo de incidencia de  $40^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al incrementar la deformación para está vibración. Observándose el mayor cambio de frecuencia en  $\delta=0.10$ .

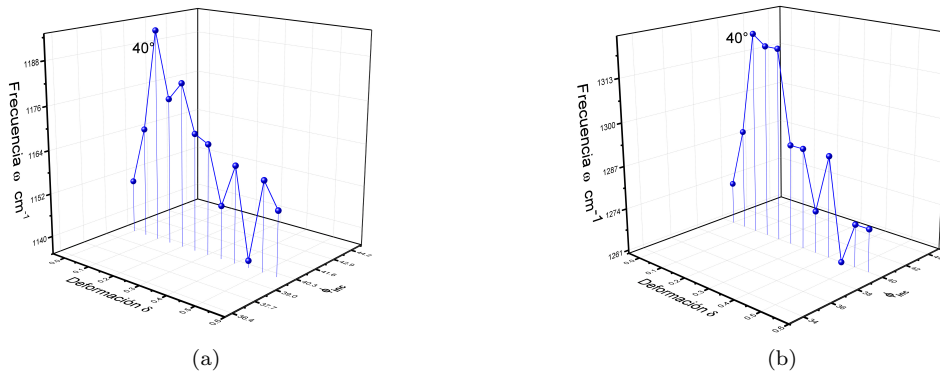


Figura 5.22: Análisis de la dependencia de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $40^\circ$  de los modos vibracionales localizados para PET mate a lo largo de MD. (a) Vibración de torsión  $\text{CH}_2$ ,  $\rho_t(\text{CH}_2)$  (b) Vibración O-C-H glicol doblado,  $\delta_b(\text{O-C-H})$

En la figura 5.23 se presenta el análisis de la vibración de enlace C-C, en términos de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para el ángulo de incidencia de  $55^\circ$  para PET mate a lo largo de dirección MD, se pueden observar los cambios que ocurren al incrementar la deformación para esta vibración. Observándose el mayor cambio de frecuencia en  $\delta=0.10$ .

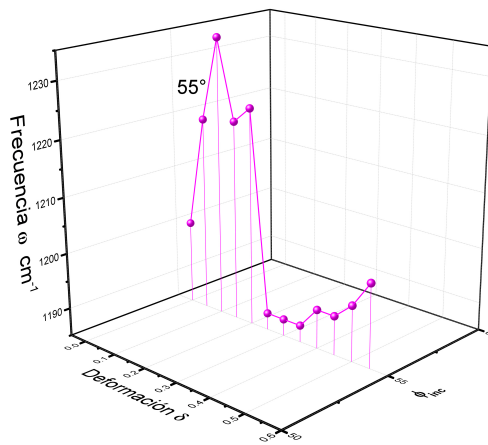


Figura 5.23: Análisis de la dependencia de la deformación aplicada  $\delta$  con respecto a las frecuencias  $\omega$  para ángulos de incidencia de  $55^\circ$  de la vibración del enlace C-C localizado para PET mate a lo largo de MD.

En la siguiente tabla se muestra un resumen de los modos vibracionales observados en los espectros de PET mate al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de la función pseudodiélectrica en términos de la deformación longitudinal  $\delta$ .

Modo vibracional	$\omega_{\epsilon_1}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\omega_{\epsilon_2}$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
$\pi_f$ (anillo C-H+C=O)	740, 746, 761, 768	739, 745, 764, 782
$\pi_p$ (anillo C-H)	777, 809	803, 1014
$\pi_f$ (anillo C-H)	881	
$\rho_r$ (CH <sub>2</sub> )	940, 957, 961	940, 965, 888
$\nu_{as}$ (C-O glicol)	954, 956, 975, 996, 1021, 1045	1115, 1108
$\nu_s$ (C-O glicol)	1090, 1093, 1095	1021
anillo definido	1648, 1672	1675
$\delta_b$ (anillo O-C-H)	1273,	
Enlace -C-C	1200	1200
$\rho_w$ (CH <sub>2</sub> )	1360, 1333, 1338	1348, 1339, 1340
$\pi_p$ (éster)	1232, 1224, 1240	1248, 1255, 1125, 1222, 1252
$\nu$ (C=O)	1733, 1710, 1713	1700, 1718, 1715

Tabla 5.4: La tabla muestra los modos vibracionales observados en los espectros de PET mate mate al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de la función pseudodiélectrica en términos de la deformación longitudinal  $\delta$  de 0 a .50, para los ángulos antes mencionados

En esta sección podemos inferir que a ángulos de incidencia de  $25^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $55^\circ$ , se presenta un corrimiento de ciertas vibraciones localizadas, lo cual es de gran importancia, ya que al aplicar una deformación uniaxial al PET por medio de un esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de MD no solo se doblan las cadenas, sino que los grupos funcionales que lo conforman también se ven afectadas por está, lo cual se podría considerar como un re-ordenamiento de los grupos funcionales que conforman el PET. Además, algunos de los grupos funcionales se considera que están orientados al azar en el plano y por lo tanto estos no responden a la deformación inducida, pero no es posible verlos a ángulos de incidencia pequeños, es decir a ángulos menores a  $55^\circ$ . Asimismo, es importante mencionar que la vibración  $\pi_p$ (C-H+C=O) y  $\pi_f$ (anillo C-H) a  $\phi=40^\circ$  muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa.

Por otro lado se localizaron las bandas más sensibles a la deformación aplicada, las cuales corresponden a:  $\nu_{as}$ (C-O glicol) y  $\nu$ (C=O) las cuales se encuentran presentes en todos los ángulos de incidencia estudiados, mientras que hay otros modos vibracionales que aparecen solo en ciertos ángulos tales como:  $\pi_f$ (anillo C-H+C=O),  $\pi_p$ (éster),  $\rho_w$ (CH<sub>2</sub>),  $\nu_{as}$ (C-O glicol) y enlace -C-C. Además de que, a incidencias de ángulos pequeños las bandas del PET son más sensibles que a ángulos mayores.

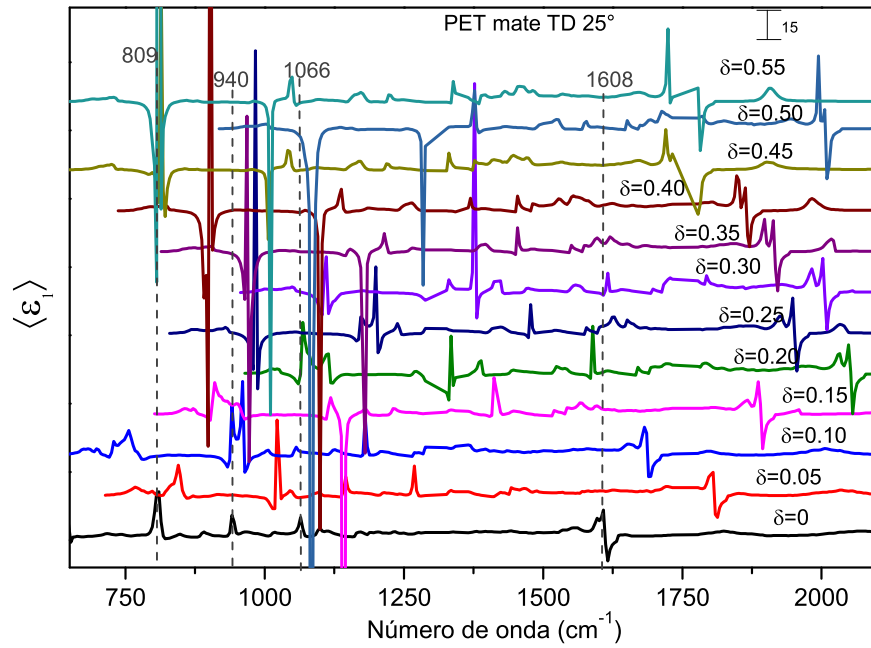
### 5.3.1.2. Estiramiento en dirección Transversal a la Máquina (TD)

En las figuras 5.24 a 5.27 se muestran la comparación de los espectros obtenidos por r-IRSE del PET mate con los diferentes esfuerzos aplicados sobre la muestra de PET en la dirección transversal a la máquina (TD). Las deformaciones macroscópicas obtenidas están en el rango de  $\delta = 0$  a 0.55. Se presentan espectros de la parte real,  $\langle \epsilon_1 \rangle$ , y de la parte imaginaria,  $\langle \epsilon_2 \rangle$ , de la función pseudo- dieléctrica de manera alternada en la parte (a) y (b) de cada figura, respectivamente; para ángulos de incidencia  $\phi_{inc} = 25^\circ$ ,  $40^\circ$ ,  $55^\circ$  y  $70^\circ$ .

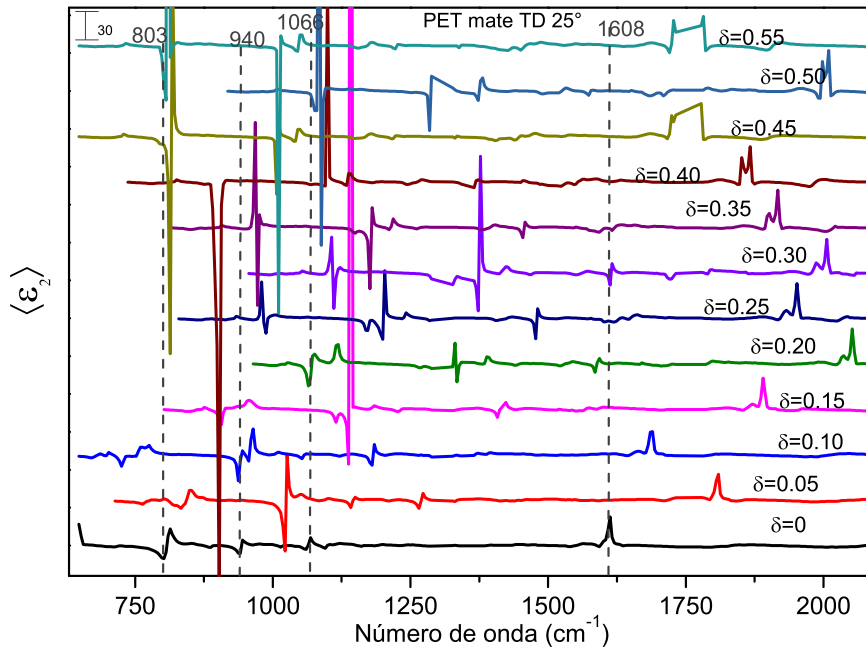
En la figura 5.24 (a), se muestran los espectros de  $\langle \epsilon_1 \rangle$  obtenidos para  $\phi_{inc} = 25^\circ$  con la deformación uniaxial aplicada ( $\delta$ ), se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al cambiar el esfuerzo, ya que a manera en que este se incrementa se presentan diferentes modos vibracionales tales como:  $\pi_p$ (C-H) que se observa en  $809 \text{ cm}^{-1}$  que muestra una intensidad 6 veces mayor a  $\delta=0.45$  que a  $\delta=0.05$ , aunque es importante mencionar que este modo vibracional no permanece en todos los espectros. En  $940 \text{ cm}^{-1}$  observamos la  $\rho_w$ (CH<sub>2</sub>) que es 3 veces mayor a  $\delta=0.10$  que a  $\delta=0$ .  $\nu_s$ (C-O glicol) se observa en  $1066 \text{ cm}^{-1}$  está muestra una intensidad en  $\delta=0.20$ , 5 veces mayor que a  $\delta=0.10$  y finalmente a  $1608 \text{ cm}^{-1}$  se presenta la vibración del anillo definido la

cual a  $\delta=0.20$  es 3 veces más grande que a  $\delta=0.55$ .

En figura 5.24 (b), se muestran los espectros obtenidos de  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  obtenidos para  $\phi_{inc} = 25^\circ$  con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ), en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_p(\text{C-H})$  que se observa en  $803 \text{ cm}^{-1}$  que muestra una intensidad 75 veces mayor a  $\delta=0.45$  que a  $\delta=0.05$ . En  $940 \text{ cm}^{-1}$  observamos  $\rho_r(\text{CH}_2)$  que es 75 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0$  y finalmente  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  que se encuentra en  $1608 \text{ cm}^{-1}$  se corre hasta  $1142 \text{ cm}^{-1}$  y tiene una intensidad 10 veces mayor en  $\delta=0.15$  que a  $\delta=0$ .



(a)



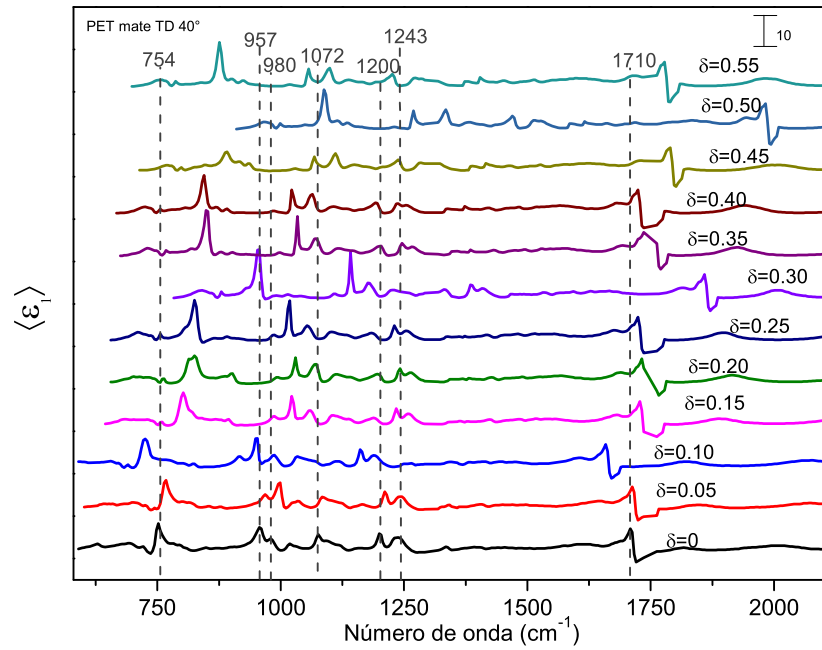
(b)

Figura 5.24: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de  $25^\circ$ , para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) Parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$

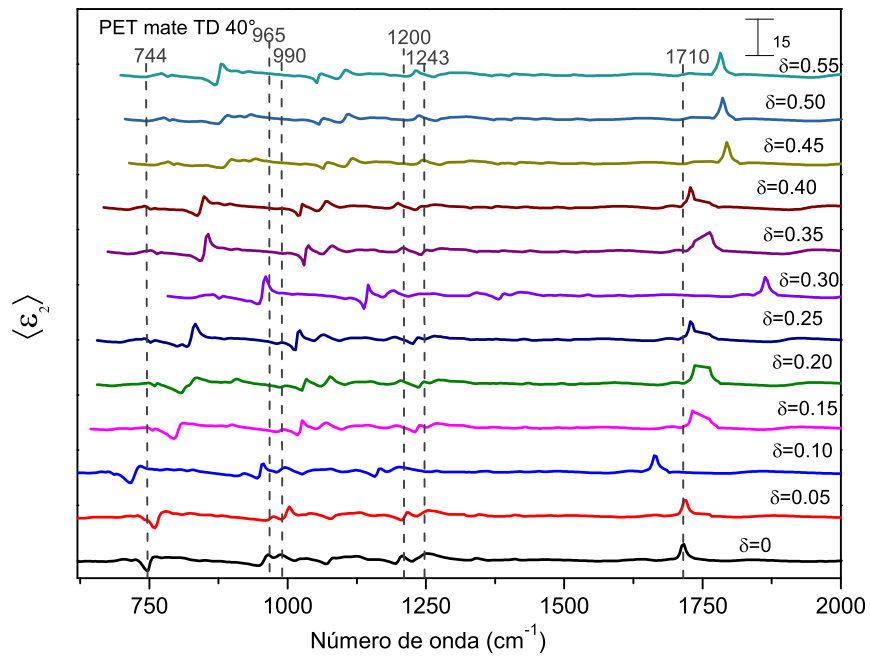
En la figura 5.25 (a), se muestran los espectros en términos de  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 40^\circ$  para la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD. Se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al cambiar el esfuerzo, ya que a manera en que este se incrementa se alteran algunos de los modos vibracionales tales como:  $\pi_p(\text{C-H}+\text{C=O})$  que se observa a  $754 \text{ cm}^{-1}$  y presenta una intensidad igual en cada deformación, esta vibración muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa. En  $957 \text{ cm}^{-1}$  observamos  $\rho_r(\text{CH}_2)$  que es 5 veces mayor a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0.30$ . La cadena plegada se localiza en  $980 \text{ cm}^{-1}$ , vibración en la que la intensidad es 7 veces mayor para  $\delta=0.25$  que a  $\delta=0.50$  es decir, la intensidad disminuye conforme se incrementa la deformación. La vibración  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se observa en  $1072 \text{ cm}^{-1}$  esta muestra una intensidad en  $\delta=0.50$ , 5 veces mayor que a  $\delta=0.25$ . En  $1200 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del enlace -C-C- que es 2 veces mayor en  $\delta=0$  que a  $\delta=0.20$ ,  $0.35$ ,  $0.45$  en los cuales no hay variación en la intensidad. En  $1243 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\pi_p(\text{éster})$  el cual es 2 veces más grande a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.15$  y finalmente a  $1710 \text{ cm}^{-1}$  se presenta  $\nu(\text{C=O})$  que se corre hasta  $1982 \text{ cm}^{-1}$  la cual a  $\delta=0$ ,  $0.05$ ,  $0.10$  es 4 veces más grande que a  $\delta=0.15$  y  $0.55$ .

En figura 5.25 (b), se muestran los espectros de  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 40^\circ$  para la muestra de PET mate bajo esfuerzo uniaxial aplicado en TD. En este caso se pueden observar el comportamiento de los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f(\text{C-H})$  que se observa en  $744 \text{ cm}^{-1}$  que muestra una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0$ ; en  $965 \text{ cm}^{-1}$  observamos  $\rho_r(\text{CH}_2)$  que se desplaza hasta  $1060 \text{ cm}^{-1}$  y es 3 veces mayor a  $\delta=0.30$  que a  $\delta=0.10$ . La cadena plegada se localiza en  $991 \text{ cm}^{-1}$  en la que la intensidad es 3 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.40$  y que se corre hasta  $1104 \text{ cm}^{-1}$ . En  $1200 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del enlace -C-C- que es 14 veces mayor en  $\delta=0$  que a  $\delta=0.25$ ; en  $1243 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\pi_p(\text{éster})$  que tiene una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.15$  que a  $\delta=0.25$  y finalmente  $1710 \text{ cm}^{-1}$  se presenta  $\nu(\text{C=O})$  que se corre hasta  $1783 \text{ cm}^{-1}$  y además cambia de forma su intensidad es 2 veces mayor en  $\delta=0.15$  a  $0.55$  que a  $\delta=0.10$ , en estos espectros podemos identificar que los cambios de intensidad o de corrimiento pueden ser agrupadas de tres en tres espectros.





(a)

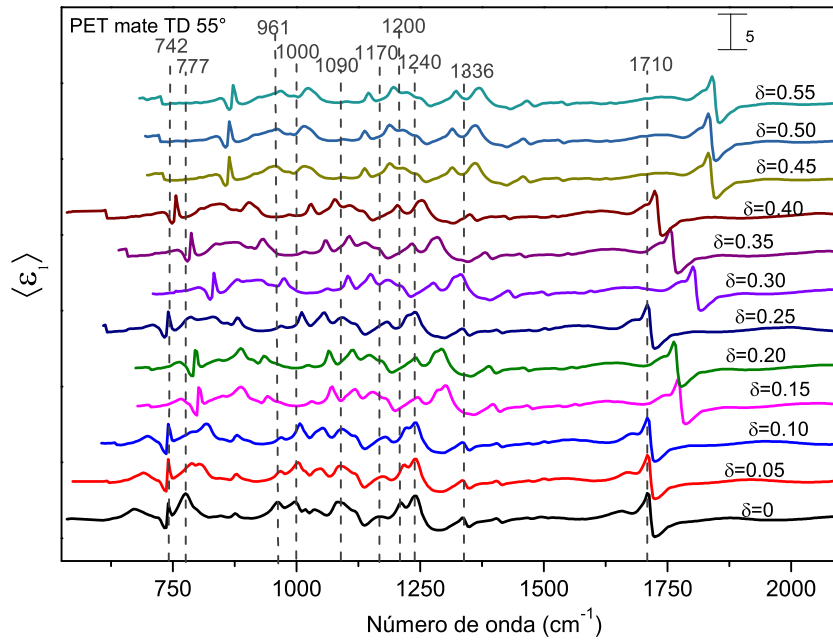


(b)

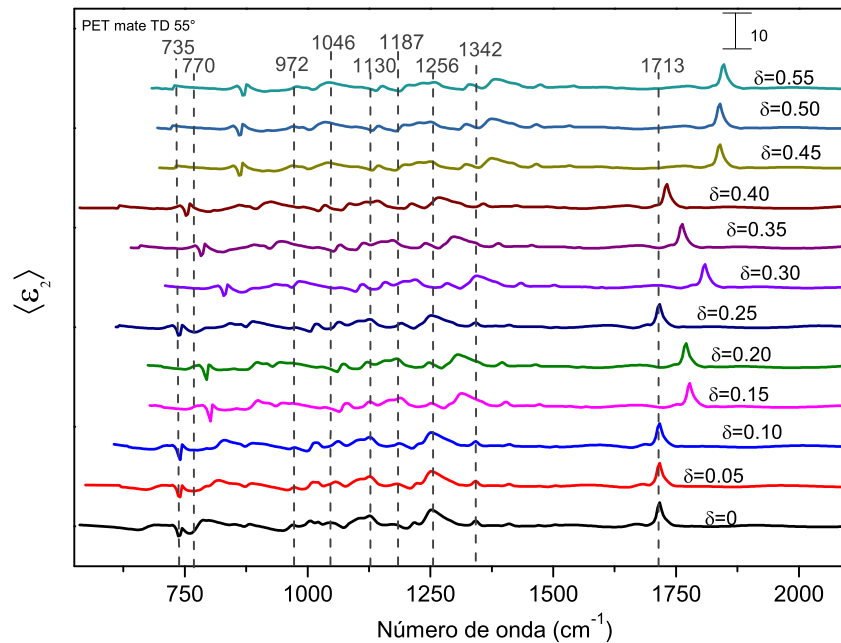
Figura 5.25: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de  $40^\circ$ , para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) Parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$

En la figura 5.26 (a), se muestran los espectros en términos de  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 55^\circ$ , para la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD y las deformaciones longitudinales macroscópicas son indicadas por  $(\delta)$ . Se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al cambiar el esfuerzo, ya que a manera en que este se incrementa se presentan diferentes alteraciones en modos vibracionales tales como:  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  que se observa a  $742 \text{ cm}^{-1}$  y presenta una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.15$  que a  $\delta=0.55$ . La vibración  $\pi_p(\text{anillo C-H})$  se encuentra a  $777 \text{ cm}^{-1}$  que no cambia de intensidad en ningún  $\delta$ . En  $961 \text{ cm}^{-1}$  observamos  $\rho_r(\text{CH}_2)$  que se recorre hasta  $1143 \text{ cm}^{-1}$  y es 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.15$ . La vibración  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  se observa en  $1005 \text{ cm}^{-1}$  está tiene una intensidad en  $\delta=0.10$ , 2 veces mayor que a  $\delta=0.40$ . La vibración  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se observa en  $1090 \text{ cm}^{-1}$  está tiene una intensidad en  $\delta=0$ , 4 veces mayor que a  $\delta=0.45$ . La vibración  $\rho_t(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1170 \text{ cm}^{-1}$  que tiene una intensidad 2 veces mayor en  $\delta=0.10$  que en  $\delta=0.30$ . En  $1200 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la vibración del enlace -C-C- que se recorre hacia la izquierda hasta  $1193 \text{ cm}^{-1}$  y es 2 veces mayor en  $\delta=0$  que a  $\delta=0.45$ . En  $1240 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\pi_p(\text{éster})$  que es 2 veces más grande a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.40$ . En  $1336 \text{ cm}^{-1}$  se observa que  $\rho_w(\text{CH}_2)$  que se recorre hacia la izquierda de  $\delta=0.15$  a  $\delta=0.30$  hasta  $1320 \text{ cm}^{-1}$  para después volver a la posición inicial y es 2 veces más grande a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0.25$ . Finalmente a  $1710 \text{ cm}^{-1}$  se presenta  $\nu(\text{C=O})$  que muestra un corrimiento de número de onda en grupos de tres espectros hasta  $1842 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al número de onda en  $\delta=0.55$ , pero su intensidad no se ve afectada por el  $\delta$ .

En figura 5.26 (b), se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 55^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD. En este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f(\text{anillo C-H})$  que se observa en  $742 \text{ cm}^{-1}$  y  $777 \text{ cm}^{-1}$  el primer número de onda muestra una intensidad 12 veces mayor a  $\delta=0.15$  que a  $\delta=0$  y en el segundo número de onda es una vez mayor  $\delta=0.40$  que a  $\delta=0$ . En  $972 \text{ cm}^{-1}$  y a  $1046 \text{ cm}^{-1}$  observamos  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  que en el primer número de onda tiene una intensidad en  $\delta=0$ , 2 veces mayor que a  $\delta=0.50$  y en el segundo número de onda tiene una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0$ . La vibración  $\pi_p(\text{éster})$  se observa a  $1130 \text{ cm}^{-1}$  y se recorre hasta  $1153 \text{ cm}^{-1}$  y tiene una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ . La vibración  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se observa en  $1187 \text{ cm}^{-1}$  está tiene una intensidad en  $\delta=0$ , 2 veces mayor que a  $\delta=0.50$ . En  $1256 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\pi_p(\text{éster})$  que tiene una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ , en  $1342 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\rho_w(\text{CH}_2)$  es 2 veces más grande a  $\delta=0.10$  que a  $\delta=0.50$  y finalmente  $1710 \text{ cm}^{-1}$  se presenta  $\nu(\text{C=O})$  que tiene una intensidad 2 veces más grande a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0$ , en estos espectros podemos identificar nuevamente que los cambios de intensidad o de corrimiento pueden ser agrupadas de tres en tres espectros.



(a)

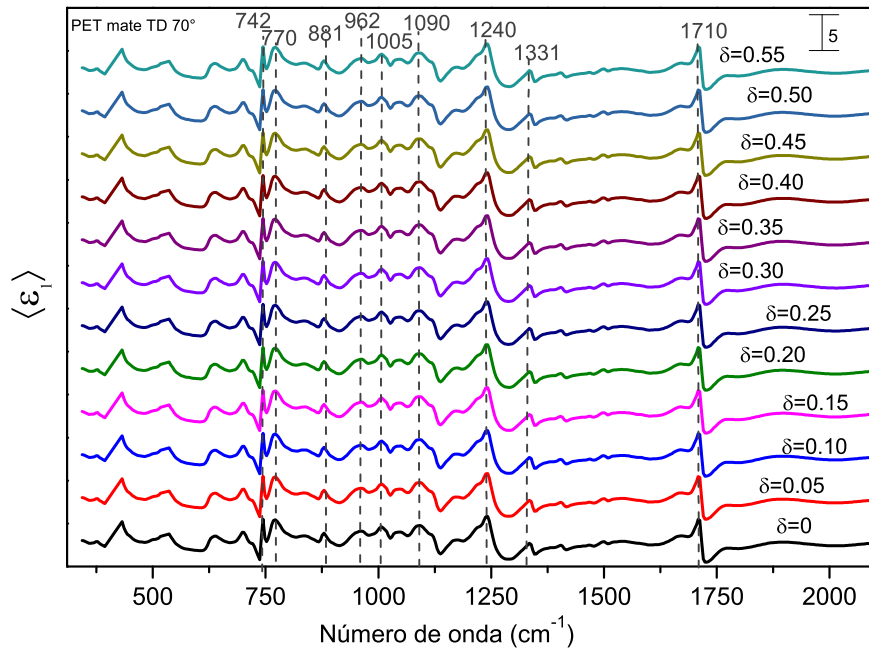


(b)

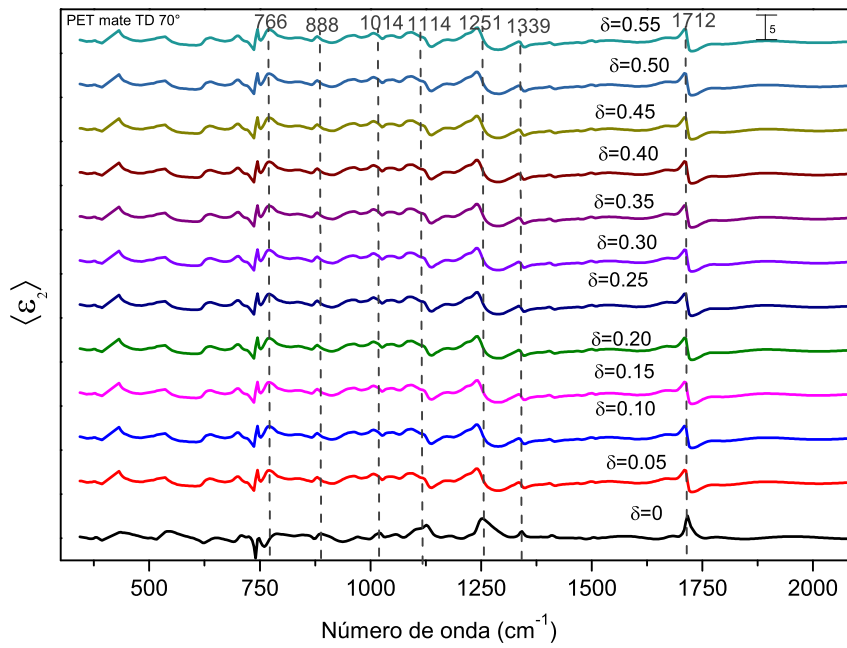
Figura 5.26: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de 55°, para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) Parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$

En la figura 5.27 (a), se muestran los espectros de  $\langle \varepsilon_1 \rangle$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 70^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD. Se pueden observar los cambios que ocurren sobre esta muestra al cambiar el esfuerzo, ya que a manera en que este se incrementa se presentan diferentes modos vibracionales tales como:  $\pi_p(\text{C-H}+\text{C=O})$  que se observa a  $742 \text{ cm}^{-1}$  y  $770 \text{ cm}^{-1}$ , en el primer número de onda la intensidad a  $\delta=0.05$  es 2 vez mayor que a  $\delta=0.45$  y en el segundo número de onda no cambia la intensidad;  $\rho_r(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $881 \text{ cm}^{-1}$  tiene un intensidad 4 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.30$ , en  $962 \text{ cm}^{-1}$  y  $1005 \text{ cm}^{-1}$  observamos  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  que tiene una intensidad en  $\delta=0$ , 2 veces mayor que a  $\delta=0.45$  en ambos casos. La vibración  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se observa en  $1090 \text{ cm}^{-1}$  está tiene una intensidad en  $\delta=0$ , 2 veces mayor que a  $\delta=0.30$  y  $0.55$ . En  $1240 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\pi_p(\text{éster})$  que es 2 veces más grande a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.25$  y  $0.50$ . En  $1331 \text{ cm}^{-1}$  se observa que  $\rho_w(\text{CH}_2)$  no cambia con respecto a la deformación aplicada y finalmente a  $1710 \text{ cm}^{-1}$  se presenta  $\nu(\text{C=O})$  que tiene una intensidad 2 vez más grande a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ .

En figura 5.27 (b), se muestran los espectros de  $\langle \varepsilon_2 \rangle$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 70^\circ$  la muestra de PET mate con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD. En este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f(\text{C-H})$  que se observa en  $766 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.25$  y  $0.35$ . En  $888 \text{ cm}^{-1}$   $\rho_r(\text{CH}_2)$  que es 2 veces mayor a  $\delta=0.30$  que a  $\delta=0.10$  y  $0.40$ . La vibración  $\pi_p(\text{anillo C-H})$  se observa a  $1114 \text{ cm}^{-1}$  tiene una intensidad 3 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.05$  y  $0.55$ . En  $1251 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\pi_p(\text{éster})$  que tiene una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.25$ , en  $1339 \text{ cm}^{-1}$  se observa que  $\rho_w(\text{CH}_2)$  no cambia con respecto a la deformación aplicada y finalmente  $1710 \text{ cm}^{-1}$  se presenta  $\nu(\text{C=O})$  que tiene una intensidad 2 veces más grande a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.15$  y  $0.40$ , en estos espectros podemos identificar nuevamente que los cambios de intensidad o de corrimiento pueden ser agrupadas de tres en tres espectros.



(a)



(b)

Figura 5.27: Espectros de función pseudodielectrica obtenidos por r-IRSE, a un ángulo de incidencia de  $70^\circ$ , para PET con esfuerzo aplicado a lo largo de TD. Las líneas punteadas localizan los números de onda de los modos vibracionales observados y  $\delta$  corresponde a la deformación uniaxial inducido en la muestra. (a) Parte real  $\langle \epsilon_1 \rangle$  (b) Parte imaginaria  $\langle \epsilon_2 \rangle$

En la siguiente tabla se muestra un resumen de los modos vibracionales observados en los espectros de PET mate al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de TD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de la función pseudodiélectrica en términos de la deformación longitudinal  $\delta$ .

Modo vibracional	$\omega_{\epsilon_1} [\text{cm}^{-1}]$	$\omega_{\epsilon_1} [\text{cm}^{-1}]$
$\pi_f$ (anillo C-H+C=O)	754, 742, 770	744, 742, 777, 766
$\pi_p$ (anillo C-H)	777, 809	803, 1014
$\pi_f$ (anillo C-H)	881	
$\rho_r$ (CH <sub>2</sub> )	940, 957, 961	940, 965, 888
$\nu_{as}$ (C-O glicol)	962, 1005	972, 1046
$\nu_s$ (C-O glicol)	1066, 1090	1066, 1072, 1187
$\pi_p$ (anillo definido)	1608	1608, 1114
cadena plegada	980	991
Enlace -C-C	1200	1200
$\pi_p$ (éster)	1240, 1243	1251, 1243, 1256
$\rho_w$ (CH <sub>2</sub> )	1331, 1336	1339, 1342
$\nu$ (C=O)	1710	1710, 1712, 1713

Tabla 5.5: La tabla muestra los modos vibracionales observados en los espectros de PET mate mate al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de la función pseudodiélectrica en términos de la deformación longitudinal  $\delta$  de 0 a .50, para los ángulos antes mencionados.

En esta sección podemos inferir que a ángulos de incidencia de 25°, 40° y 55°, se presenta un corrimiento de todas las vibraciones localizadas en relación con la deformación uniaxial aplicada, siguiendo un agrupamiento de cada  $\sim 3$  deformaciones aplicadas para  $\phi=40^\circ$  y  $55^\circ$  (esto debido a una relajación interna de las moléculas), lo cual es de gran importancia, ya que al aplicar una deformación uniaxial al PET por medio de un esfuerzo uniaxia aplicado a lo largo de TD no solo se doblan las cadenas, sino que los grupos funcionales que lo conforman también se ven afectadas por está, lo cual se podría considerar como un re-ordenamiento de los grupos funcionales que conforman el PET. Además, algunos de los grupos funcionales se considera que están orientados al azar en el plano y por lo tanto estos no responden a la deformación inducida, pero no es posible verlos a ángulos de incidencia pequeños, es decir a ángulos menores a 55°. Y a diferencia de MD a lo largo de TD se indujeron las vibraciones de anillo definido en el plano y la vibración de la cadena plegada. Asimismo, es importante mencionar que la vibración  $\pi_p$ (C-H+C=O) a  $\phi=40^\circ$  muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa.

Por otro lado se localizaron las bandas más sensibles a la deformación uniaxial aplicada, las cuales corresponde a:  $\nu_{as}$ (C-O glicol),  $\nu_s$ (C-O glicol),  $\rho_r$ (CH<sub>2</sub>),  $\rho_w$ (CH<sub>2</sub>) y  $\nu$ (C=O); mientras que hay otros modos vibracionales que aparecen solo a ciertos ángulos tales como: Anillo definido, cadena plegada, y  $\pi_p$ (éster), y la vibración del enlace -C-C.

Por lo tanto para PET mate a lo largo de MD y TD, podemos concluir que hay un cierto re-ordenamiento de los grupos funcionales que lo conforman, esto debido a que al aplicar una deformación uniaxial sobre el material os grupos funcionales se ven afectados. Además de que, a incidencias de ángulos pequeños las bandas del PET mate son más sensibles que a ángulos mayores. Así como, la vibración  $\pi_p$ (C-H+C=O) y  $\pi_f$ (anillo C-H) a  $\phi=40^\circ$  muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa.

### 5.3.2. PET transparente

Para el caso del PET transparente las mediciones se llevaron a cabo por medio de elipsometría en modo transmisión (t-IRSE), de  $0^\circ$  a  $60^\circ$  y  $0^\circ$  a  $40^\circ$  cada  $20^\circ$  en un rango espectral de  $230\text{ cm}^{-1}$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$  para las dos direcciones, MD y TD. En el PET transparente la longitud inicial fue de 2 cm y longitud final de 3.0 cm, siendo la deformación aplicada de 0 a 0.50, en MD.

#### 5.3.2.1. Estiramiento aplicado a lo largo MD

De la figura 5.28 a 5.32 se muestra la comparación de los espectros obtenidos por t-IRSE del PET mate en MD con los diferentes deformaciones aplicadas sobre la muestra que van desde 0 a 0.50, en términos de  $\langle \psi \rangle$  y  $\langle \Delta \rangle$  a  $0^\circ$ ,  $20^\circ$ ,  $40^\circ$  y  $60^\circ$ .

En la figura 5.28, se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\psi$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 0^\circ$  del PET transparente en MD con un esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ) de 0 a 0.50, entre las bandas más sobresaliente se encuentran:  $\pi_p$ (anillo C-H+C=O) que se observa a  $725\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad a  $\delta=0.05$  2 veces mayor que a  $\delta=0.20$ . La vibración  $\pi_f$ (C-H) se encuentra a  $870\text{ cm}^{-1}$  que es 2 veces mayor a  $\delta=0.25$  que a  $\delta=0.50$ . La vibración de la cadena plegada se localizó en  $970\text{ cm}^{-1}$  vibración en la que la intensidad es 3 veces mayor a  $\delta=0.40$  que a  $\delta=0.05$ . La vibración  $\pi_p$ (C-H) se encuentra a  $1025\text{ cm}^{-1}$  que es 5 veces mayor a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.50$  además de que cambia de forma a partir de  $\delta=0.35$ . En  $1147\text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t$ (CH<sub>2</sub>) que al igual que el modo antes mencionado cambia de forma a partir de  $\delta=0.35$ , en este caso la intensidad es 4 veces más alta a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0.30$ . En  $1349\text{ cm}^{-1}$   $\rho_w$ (CH<sub>2</sub>) es 3 veces más pequeña a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.35$  misma a partir de la cual se observa un cambio de intensidad;  $\delta_b$ (CH<sub>2</sub>) se encuentra a  $1478\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0.05$ . En  $1700\text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu$ (C=O) que se desplaza con respecto al incremento de  $\delta$  hasta  $1750\text{ cm}^{-1}$  con 2 veces más intenso en  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0.05$ .

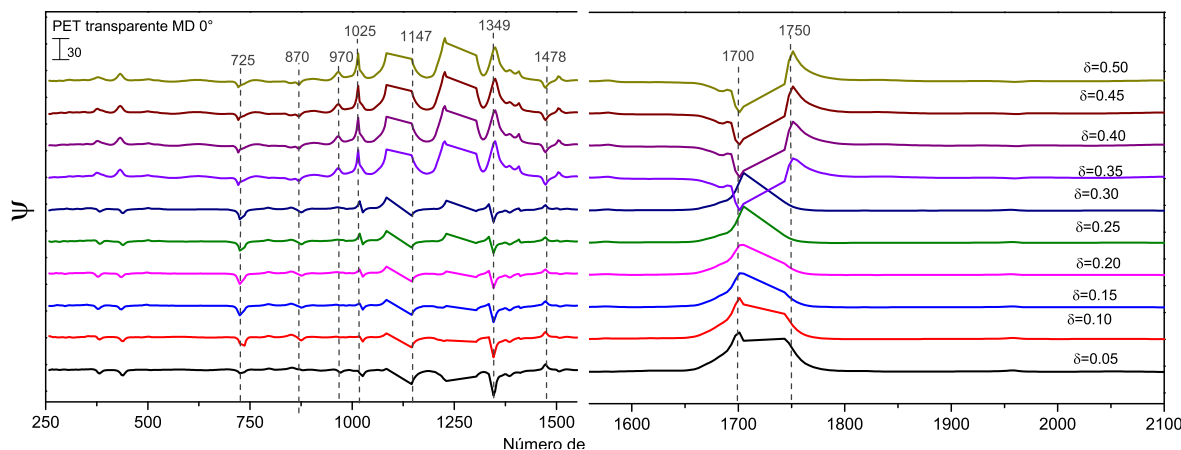


Figura 5.28: Espectros obtenidos por t-IRSE en términos de  $\psi$ , a un ángulo de  $0^\circ$  en dirección MD,  $\delta$  representa el esfuerzo uniaxial inducido sobre la muestra.

En figura 5.29, se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\Delta$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 0^\circ$  la muestra de PET transparente en MD con el esfuerzo uniaxial inducido ( $\delta$ ), en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f$ (anillo C-H+C=O) en  $722\text{ cm}^{-1}$  que en  $\delta=0.30$  es 2 veces mayor que a  $\delta=0.05$ ;  $\pi_f$ (C-H) está en  $1029\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 6 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.30$ . En  $1144$

$\text{cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que en  $\delta=0.30$  es 8 veces mayor en intensidad que a  $\delta=0.45$ . La vibración  $\pi_p$  (anillo de éster) se observa en  $1407 \text{ cm}^{-1}$  y en  $1504 \text{ cm}^{-1}$ , en la que para el primer número de onda presenta intensidad 4 veces mayor en  $\delta=0.50$  que en  $\delta=0.25$  y para el segundo número de onda 4 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.20$  y finalmente en  $1704 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu(\text{C}=\text{O})$  el cual tiene una intensidad 19 veces mayor en  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.20$ , es importante señalar que estos espectros no presentan cambio de forma de  $\delta=0.05$  a  $0.30$ , más sin embargo cambia de  $\delta=0.35$  a  $0.50$ .

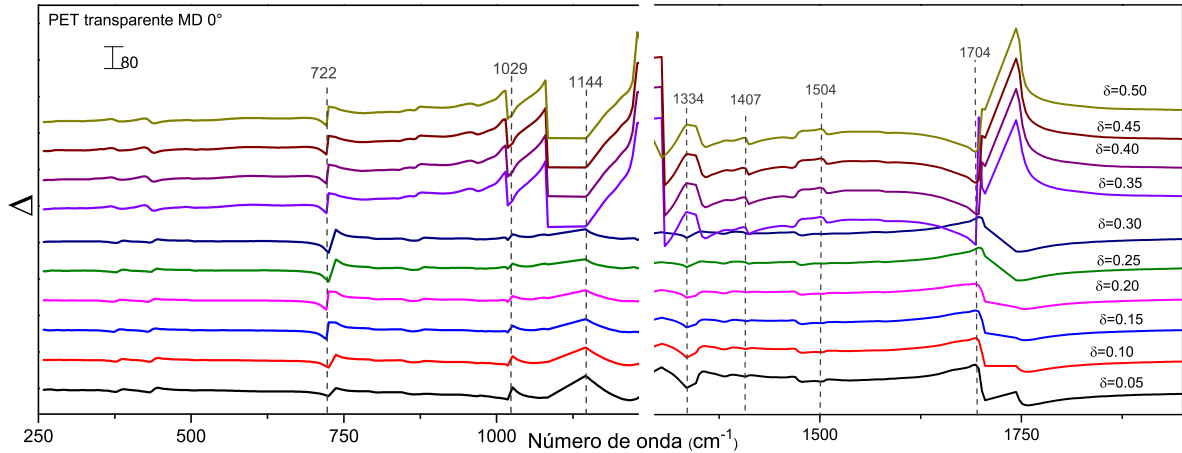


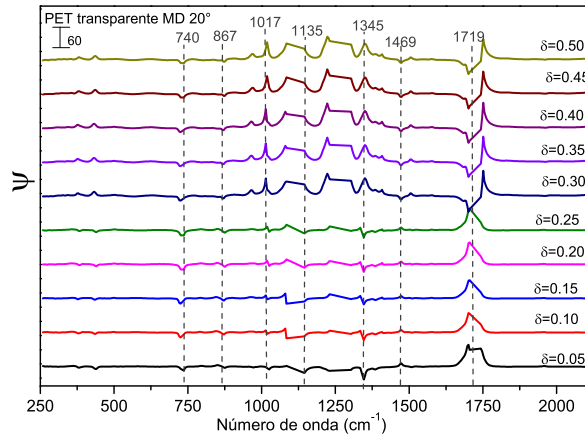
Figura 5.29: Espectros obtenidos por TIRSE en términos de  $\Delta$ , a un ángulo de  $0^\circ$  en dirección MD,  $\delta$  representa el esfuerzo uniaxial inducido sobre la muestra.

En la figura 5.30 (a), se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\psi$  a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 20^\circ$  para el PET transparente con un esfuerzo uniaxial aplicado obteniendo deformaciones longitudinales  $\delta$  de 0 a 0.50, entre las bandas más sobresaliente se encuentran:  $\pi_f$  (anillo C-H+C=O) que se observa a  $740 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad igual en cada deformación aplicada. La vibración  $\pi_f(\text{C-H})$  se encuentra a  $867 \text{ cm}^{-1}$  que es 2 veces mayor a  $\delta=0.45$  que a  $\delta=0.40$ . La vibración  $\pi_p(\text{C-H})$  se encuentra a  $1017 \text{ cm}^{-1}$  que es 5 veces mayor a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0.25$ . La vibración  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que esta en  $1135 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y es 2 veces más grande a  $\delta=0.45$  que a  $\delta=0.05$ . La vibración  $\rho_w(\text{CH}_2)$  que esta en  $1345 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y sus intensidades no varían con respecto a la deformación aplicada La vibración  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1469 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y tiene intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.25$  que a  $\delta=0.40$  y finalmente en  $1719 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu(\text{C}=\text{O})$  que cambia de forma y es 2 veces más intenso en  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.10$ . En estos espectros el cambio de forma que se presenta en algunos de los modos vibracionales ocurre a partir de  $\delta=0.30$  a  $0.50$ .

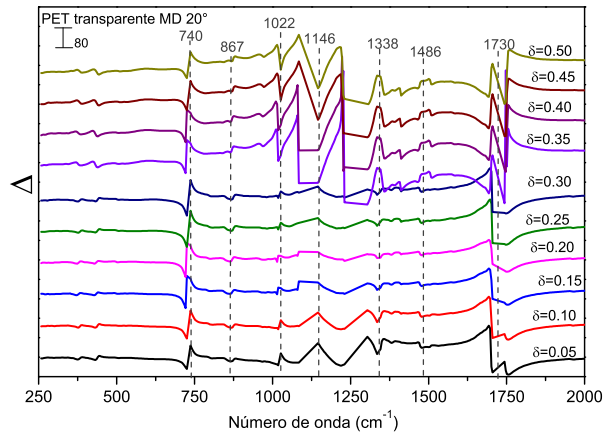
En la figura 5.30 (b) se muestran los espectros del cambio relativo de fase  $\Delta$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 20^\circ$  la muestra con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de MD, en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f$  (anillo C-H+C=O) en  $740 \text{ cm}^{-1}$  que en  $\delta=0.25$  es 29 veces mayor que a  $\delta=0.05$ . La vibración  $\pi_f(\text{C-H})$  se encuentra a  $867 \text{ cm}^{-1}$  que es 7 veces mayor a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.50$ . La vibración  $\pi_p(\text{C-H})$  se encuentra a  $1022 \text{ cm}^{-1}$  que es 6 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.30$ . La vibración  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que esta en  $1146 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y es 33 veces más grande a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.20$ . La vibración  $\rho_w(\text{CH}_2)$  que esta en  $1338 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y es 12 veces más grande a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.20$ . La vibración  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1486 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y tiene intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.40$  que a  $\delta=0.20$  y finalmente en  $1730 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu(\text{C}=\text{O})$  que cambia de forma y es 3 veces más intenso en  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.20$ .

En estos espectros el cambio de forma de línea que se presenta en algunos de los modos vibracionales ocurre a partir de  $\delta=0.35$  a  $0.50$ .





(a)



(b)

Figura 5.30: Espectros obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $20^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de MD, la escala muestra la deformación longitudinalmente inducida. (a) espectros de  $\psi$  (b) espectros de  $\Delta$

En la figura 5.31 (a), se muestran los espectros de  $\psi$  a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 40^\circ$  para PET transparente con un esfuerzo uniaxial aplicado obteniendo la deformación longitudinal  $\delta$  de 0 a 0.50, entre las bandas más sobresaliente se encuentran:  $\pi_f(\text{C-H})$  se encuentra a  $793 \text{ cm}^{-1}$  y  $822 \text{ cm}^{-1}$  que en el primer número de onda es 2 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.05$  y para el segundo número de onda es 2 veces mayor a  $\delta=0.30$  que a  $\delta=0.50$ . La vibración  $\rho_r(\text{CH}_2)$  que esta en  $858 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y es 2 veces más grande a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.25$ . La vibración de cadena plegada se localiza en  $895 \text{ cm}^{-1}$  en tal vibración la intensidad es 2 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.25$ . La vibración  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  cambia de forma y es 4 veces mayor  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.25$ , el anillo CCH cambia de forma y es 4 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.25$  y  $0.30$ . La vibración  $\pi_p(\text{anillo})$  se encuentra a  $1403 \text{ cm}^{-1}$  que es 2 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.30$  además de que cambia de forma;  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1440 \text{ cm}^{-1}$  cambia de forma y tiene intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.40$  y finalmente en  $1758 \text{ cm}^{-1}$  se observa  $\nu(\text{C=O})$  que se desplaza hacia la derecha con respecto al incremento de  $\delta$  hasta  $1770 \text{ cm}^{-1}$  con 4 veces más intenso en  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.30$ . En estos espectros el cambio de forma que se presenta

en algunos de los modos vibracionales ocurre a partir de  $\delta=0.35$  a  $0.50$ .

En la figura 5.31 (b) se muestran los espectros del cambio relativo de fase  $\Delta$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 40^\circ$  para PET transparente en MD con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de MD, en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f$ (anillo C-H+C=O) en  $746 \text{ cm}^{-1}$  que en  $\delta=0.20$  es 2 veces mayor que a  $\delta=0.25$ . La vibración  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que en  $\delta=0.20$  es 2 veces mayor en intensidad que a  $\delta=0.25$ . La vibración de cadena plegada se localiza en  $895 \text{ cm}^{-1}$  en tal vibración la intensidad va de menor a mayor con respecto a la cadena plegada se localiza en  $895 \text{ cm}^{-1}$  en tal vibración la intensidad va en incremento de menor a mayor con respecto a  $\delta$  y esta es 2 veces mayor a  $\delta=0.35$  que a  $\delta=0.25$  es 4 veces mayor a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.50$ . La vibración  $\rho_t(\text{CH}_2)$  se observa en  $1166 \text{ cm}^{-1}$  que se incrementa a partir de  $\delta=0.25$  2 veces hasta  $\delta=0.55$ . La vibración  $\rho_w(\text{CH}_2)$  que esta en  $1332 \text{ cm}^{-1}$  que es 2 veces más grande a  $\delta=0.10$  que a  $\delta=0.40$ . La vibración  $\pi_p$ (anillo CCH) que es 4 veces mayor a  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.50$ . La vibración del anillo definido se localiza en  $1510 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 5 veces mayor en  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0.50$ .

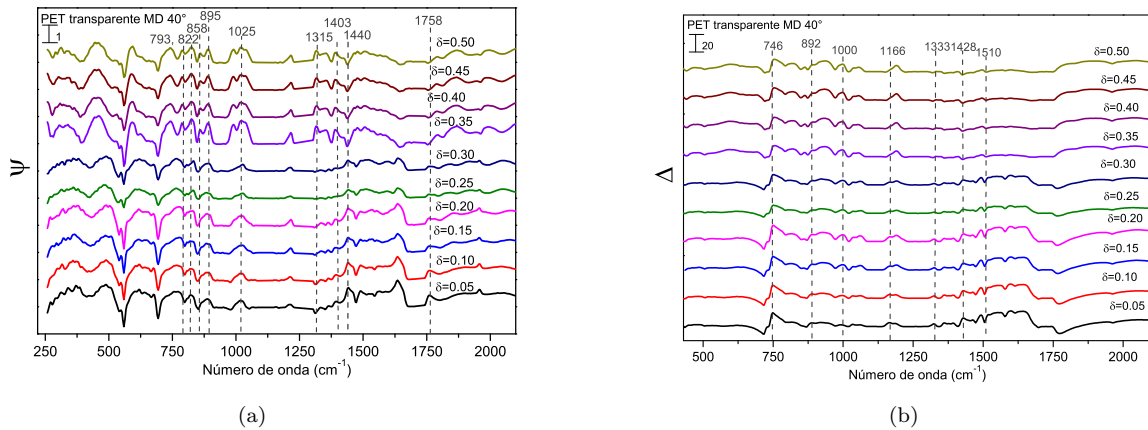


Figura 5.31: Espectros obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $40^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de MD, la escala muestra la deformación longitudinalmente inducida. (a) espectros de  $\psi$  (b) espectros de  $\Delta$

En la figura 5.32 (a) y (b) se muestran los espectros obtenidos de  $\psi$  y del cambio relativo de fase  $\Delta$  a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 60^\circ$  para PET transparente con un esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de MD, obteniendo deformaciones longitudinales  $\delta$  de 0 a  $0.15$  en el cual se observa solamente interferencia (razón por la que decidió no continuar midiendo a este ángulo la deformación longitudinal), lo que indica, que probablemente no exista paso de la luz, esto producido por el ángulo y las especificaciones de la prensa que al ser colocada sobre el elipsómetro bloquean la incidencia de la luz sobre la muestra.

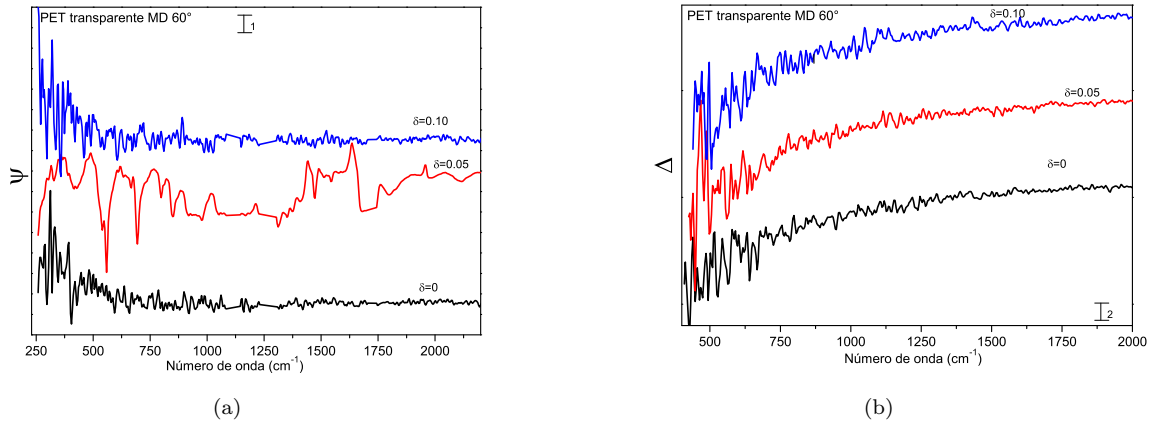


Figura 5.32: Espectros obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $60^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de MD, la escala muestra la deformación longitudinalmente inducida. (a) espectros de  $\psi$  (b) espectros de  $\Delta$

Al analizar los resultados obtenidos de PET transparentes en MD, observamos que ciertas bandas permanecen en los diferentes espectros con las variaciones de ángulo tales como:  $\pi_f$  (anillo C-H+C=O),  $\rho_w$  (CH<sub>2</sub>) y  $\pi_p$  (anillo C-H). Mientras que hay modos vibracionales que solo aparecen a ciertos ángulos tales como: cadena plegada,  $\pi_f$  (anillo C-H),  $\pi_p$  (éster),  $\rho_t$  (CH<sub>2</sub>),  $\delta_b$  (CH<sub>2</sub>) y  $\nu$  (C=O). Además de que en este caso los modos vibracionales no son tan sensibles al esfuerzo uniaxial inducido, como en el caso del PET mate.

La siguiente tabla muestra en resumen de los modos vibracionales observados en los espectros de PET transparente al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de t-IRSE en términos de  $\psi$  y del cambio relativo de fase con respecto a la deformación longitudinal  $\delta$  de 0 a .55, para los ángulos de incidencia antes mencionados.

Modo vibracional	$\psi$	$\delta$
$\pi_f$ (anillo C-H+C=O)	725, 793, 822, 740	722, 746, 740
$\pi_p$ (anillo C-H)	1025	803, 1014
$\rho_t$ (CH <sub>2</sub> )	1147, 1135	1144, 1166, 1146
$\nu_{as}$ (C-O glicol)	954, 956, 975, 996, 1021, 1045	1115, 1108
$\nu_s$ (C-O glicol)	1025	
anillo definido	1407, 1403	1510
$\rho_w$ (CH <sub>2</sub> )	1349, 1345	1332, 1338
$\delta_b$ (CH <sub>4</sub> )	1478, 1440, 1469	1486
$\pi_p$ (éster)		1334
$\pi_p$ (anillo CCH)	1428	
$\nu$ (C=O)	1700, 1758, 1719	1704, 1730

Tabla 5.6: La tabla muestra modos vibracionales observados en los espectros de PET transparente al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de MD, con respectivos números de onda obtenidos a través de t-IRSE en términos de  $\psi$  y  $\Delta$ , con respecto a la deformación longitudinal  $\delta$  de 0 a 0.55, para los ángulos de incidencia antes mencionados.

### 5.3.2.2. Estiramiento aplicado a lo largo de TD

De la figura 5.33 a 5.38 se presentan los espectros obtenidos por t-IRSE del PET transparente en TD con los diferentes deformaciones aplicadas sobre la muestra que van desde 0 a 0.55, en el que la longitud inicial fue de 2 cm y la longitud final fue de 3.1 cm, en términos de  $\langle \psi \rangle$  y  $\langle \Delta \rangle$  a  $0^\circ$ ,  $20^\circ$  y  $40^\circ$  cada  $20^\circ$ .

En la figura 5.33, se muestran los espectros de  $\psi$  a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 0^\circ$  para el PET transparente con un esfuerzo uniaxial aplicado a lo lardo de dirección TD obteniendo deformaciones longitudinales  $\delta$  de 0 a 0.55, entre las bandas más sobresaliente se encuentran: Vibración de tijera de O-C-O ( $\delta_t(\text{O-C-O})$ ) que se encuentra en  $609 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 135 veces mayor en  $\delta=0.55$  que en  $\delta=0$  lo que nos indica que la intensidad se incrementa con respecto al  $\delta$ . La vibración  $\pi_f$ (anillo C-H+C=O) que se observa a  $727 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad a  $\delta=0.55$  3 veces mayor que a  $\delta=0$ . La vibración  $\pi_p$ (anillo C-H) se encuentra a  $800 \text{ cm}^{-1}$  que es 16 veces mayor a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0$ . En  $871 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  en este caso la intensidad es 25 veces más alta a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . La vibración  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se localiza en  $1093 \text{ cm}^{-1}$  que es 2 veces mayor  $\delta=0.05$  que a  $\delta=0$ , ademas de que se corre hasta  $1138 \text{ cm}^{-1}$ . La vibración  $\rho_t(\text{CH}_2)$  se observa en  $1138 \text{ cm}^{-1}$  que tiene una intensidad en  $\delta=0.25$  2 veces mayor que a  $\delta=0.35$ . La vibración  $\rho_w(\text{CH}_2)$  es 2 veces más pequeña a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ . La vibración  $\pi_p$ (anillo C-H) se encuentra a  $1386 \text{ cm}^{-1}$  que es 3 veces mayor a  $\delta=0.30$  que a  $\delta=0$ . La vibración  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1472 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 2 veces mayor a  $\delta=0.45$  que a  $\delta=0$  y finalmente en  $1506 \text{ cm}^{-1}$  se observa el anillo definido con 4 veces más intenso en  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0$ .

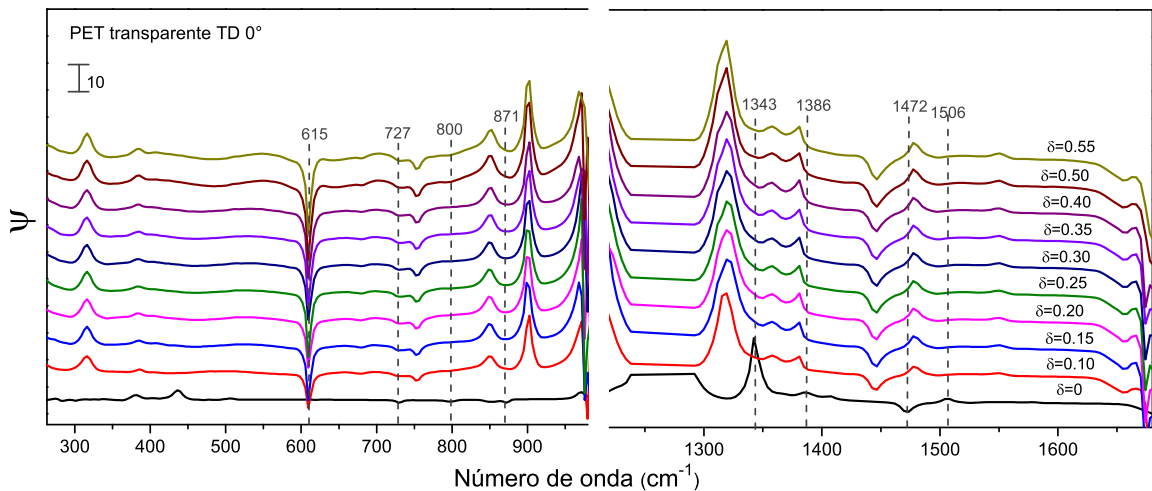


Figura 5.33: Espectros de  $\psi$  obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $0^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida  $\delta$  a la muestra.

En figura 5.34, se muestran los espectros del cambio relativo de fase  $\Delta$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 0^\circ$  para PET transparente para el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD, en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f$ (anillo C-H+C=O) en  $724 \text{ cm}^{-1}$  que en  $\delta=0.55$  es 31 veces mayor que a  $\delta=0$ . La vibración  $\pi_p(\text{C-H})$  está en  $870 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 6 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En  $980 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la cadena plegada con una intensidad en  $\delta=0.55$  3 veces mayor que a  $\delta=0$ . La vibración  $\pi_p(\text{C-H})$  se observa en  $1025 \text{ cm}^{-1}$  en la que presenta intensidad 2 veces mayor en  $\delta=0.45$  que en  $\delta=0.05$ . En

$1336\text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que en  $\delta=0.55$  es 2 veces mayor en intensidad que a  $\delta=0$ , además de que en  $\delta=0.50$  y  $0.55$  cambia de forma. La vibración  $\pi_p(\text{anillo})$  se observa en  $1408\text{ cm}^{-1}$  que presenta una intensidad 2 veces mayor en  $\delta=0.40$  que en  $\delta=0$ . La vibración  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1476\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 3 veces mayor a  $\delta=0.50$  que a  $\delta=0$  y finalmente en  $1506\text{ cm}^{-1}$  se observa el anillo definido el cual tiene una intensidad 2 veces mayor en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En este punto podemos señalar que estos espectros no presentan cambio de forma, únicamente un corrimiento de los modos vibracionales con  $\delta=0.10$  a  $0.55$  respecto a  $\delta=0$  que corresponde a el PET sin esfuerzo uniaxial inducido.

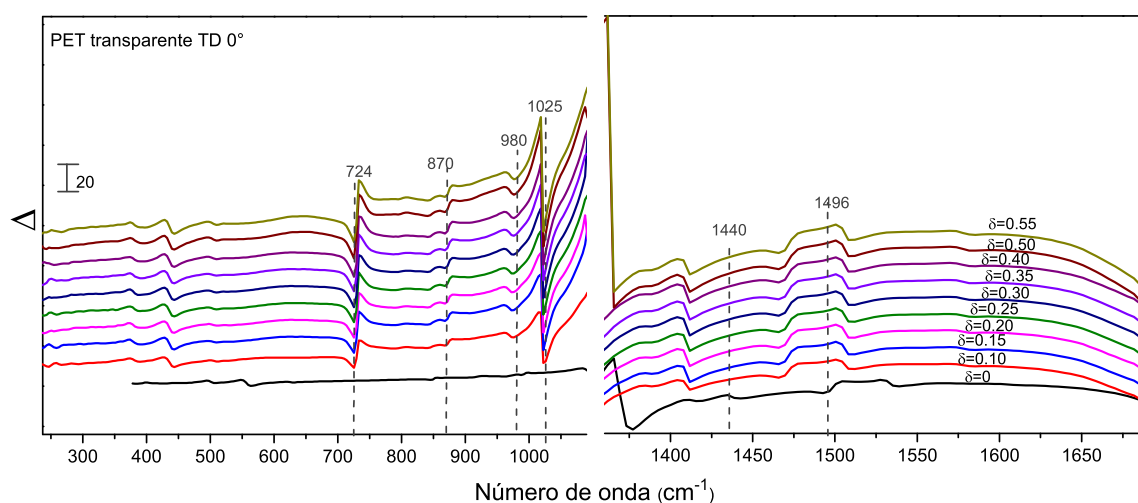


Figura 5.34: Espectros del cambio relativo de fase  $\Delta$  por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $0^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida  $\delta$  a la muestra.

En la figura 5.35, se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\psi$  a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 20^\circ$  para el PET transparente con un esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD obteniendo deformaciones longitudinales  $\delta$  de 0 a 0.55, entre las bandas más sobresaliente se encuentran: Vibración de tijera de O-C-O ( $\delta_t(\text{O-C-O})$ ) que se encuentra en  $611\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 3 veces mayor en  $\delta=0.55$  que en  $\delta=0$  lo que nos indica que la intensidad se incrementa con respecto al  $\delta$ ;  $\pi_f(\text{anillo C-H+C=O})$  que se observa a  $587\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad a  $\delta=0.55$  2 veces mayor que a  $\delta=0$ . En  $849\text{ cm}^{-1}$  y  $890\text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_r(\text{CH}_2)$  en el que la intensidad es 2 veces mayor en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$  para ambos número de onda. La vibración  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  se localiza en  $1041\text{ cm}^{-1}$  que es 6 vez mayor  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ , en  $1153\text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  en este caso la intensidad es 2 veces más alta a  $\delta=0$  que a  $\delta=0.55$ . La vibración  $\pi_p(\text{anillo C-H})$  se encuentra a  $1387\text{ cm}^{-1}$  que es 1 vez mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$  además de que cambia ligeramente de forma a partir de  $\delta=0.15$ . La vibración  $\pi_p(\text{anillo CCH})$  se localiza en  $1408\text{ cm}^{-1}$  en el que a  $\delta=0.55$  tiene una intensidad 2 veces menor que a  $\delta=0$ . La vibración  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1471\text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 15 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$  y finalmente en  $1508\text{ cm}^{-1}$  se observa el anillo definido con 2 veces más intenso en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En este punto también podemos señalar que estos espectros cambian ligeramente de forma y sin embargo nuevamente está presente un corrimiento de los modos vibraciones con  $\delta=0.10$  a  $0.55$  respecto a  $\delta=0$  que corresponde al PET sin esfuerzo uniaxial inducido.

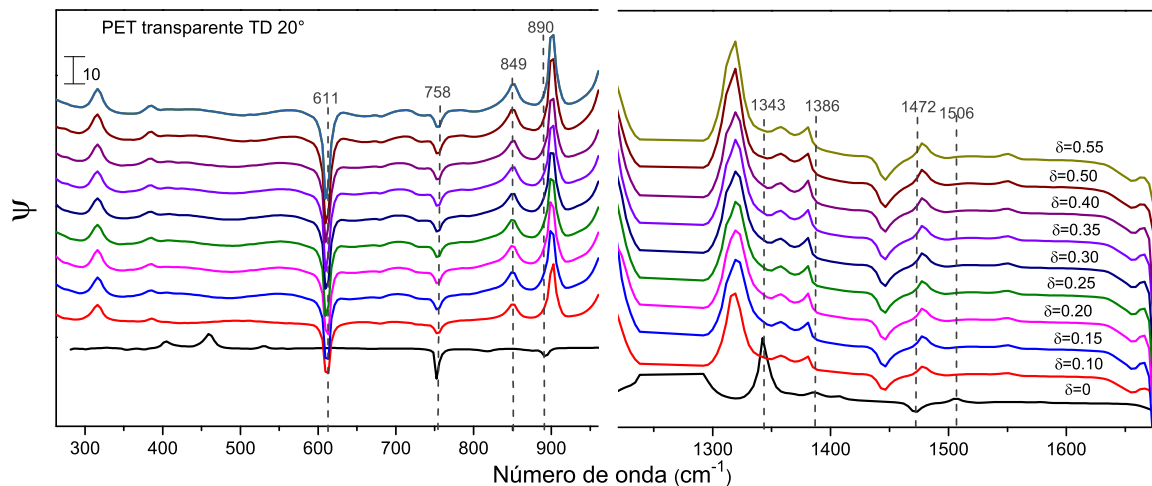


Figura 5.35: Espectros de  $\psi$  obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $20^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida  $\delta$  a la muestra.

En figura 5.36, se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\Delta$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 20^\circ$  para el PET transparente con un esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD, en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f(\text{C-H})$  está en  $873 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 3 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En  $1008 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la cadena plegada con una intensidad en  $\delta=0.55$  2 veces mayor que a  $\delta=0$ . En  $1170 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que en  $\delta=0.55$  es 5 veces mayor en intensidad que a  $\delta=0$ . La vibración  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1440 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 5 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$  y finalmente en  $1496 \text{ cm}^{-1}$  se observa el anillo definido el cual tiene una intensidad 2 veces mayor en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En este punto podemos señalar que estos espectros no presentan cambio de forma, únicamente un corrimiento de los modos vibracionales con  $\delta=0.10$  a  $0.55$  respecto a  $\delta=0$  que corresponde a el PET sin esfuerzo uniaxial inducido.

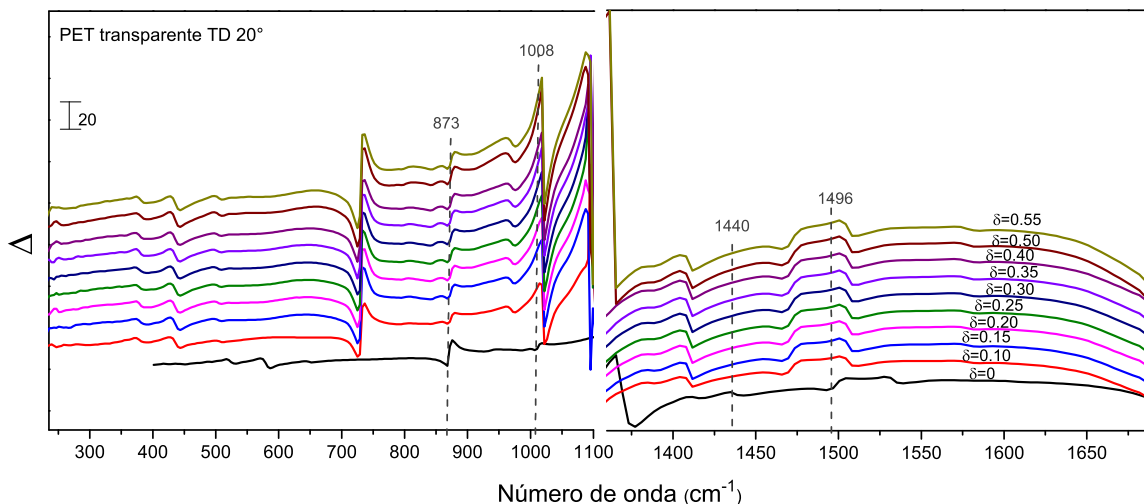


Figura 5.36: Espectros del cambio relativo de fase  $\Delta$  por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $20^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida  $\delta$  a la muestra.

En la figura 5.37, se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\psi$  a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 40^\circ$  para el PET transparente con un esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD obteniendo deformaciones longitudinales  $\delta$  de 0 a 0.55, entre las bandas más sobresaliente se encuentran: Vibración de tijera de O-C-O ( $\delta_t(\text{O-C-O})$ ) que se encuentra en  $614 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 24 veces mayor en  $\delta=0.35$  que en  $\delta=0$ . La vibración  $\pi_f$  (anillo C-H+C=O) que se observa a  $754 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad a  $\delta=0.55$  11 veces mayor que a  $\delta=0$ . En  $851 \text{ cm}^{-1}$  y  $900 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_r(\text{CH}_2)$  en el que la intensidad para el primer número de onda es 50 veces mayor en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$  y en el segundo número de onda es 66 veces más intenso en  $\delta=0.55$  que en  $\delta=0$ . La vibración  $\nu_s(\text{C-O glicol})$  se localiza en  $1090 \text{ cm}^{-1}$  que es 38 veces mayor  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En  $1143 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  en este caso la intensidad es 18 veces más alta a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En  $1338 \text{ cm}^{-1}$  y  $1365 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_w(\text{CH}_2)$  que presenta una intensidad 26 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . La vibración  $\pi_p$  (anillo C-H) se encuentra a  $1382 \text{ cm}^{-1}$  que es 20 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . La vibración  $\delta_b(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1446 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 9 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$  y finalmente en  $1485 \text{ cm}^{-1}$  se observa el anillo definido con 9 veces más intenso en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En este punto también podemos señalar que estos espectros cambian ligeramente de forma y sin embargo nuevamente está presente un corrimiento de los modos vibraciones con  $\delta=0.10$  a  $0.55$  respecto a  $\delta=0$  que corresponde al PET sin esfuerzo uniaxial inducido.

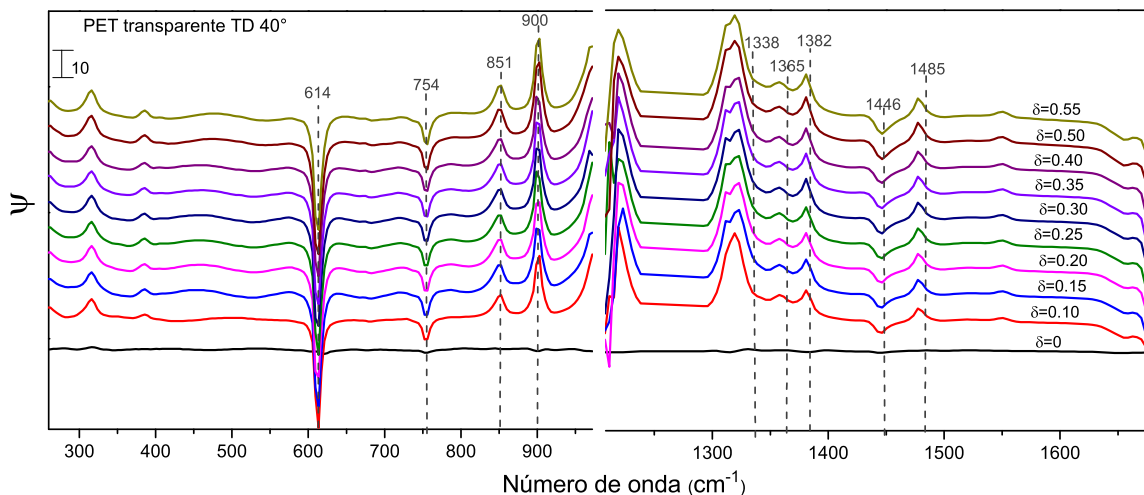


Figura 5.37: Espectros de  $\psi$  obtenidos por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $40^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida  $\delta$  a la muestra.

En figura 5.38, se muestran los espectros obtenidos en términos de  $\Delta$  obtenidos a un ángulo de incidencia de  $\phi_{inc} = 40^\circ$  para el PET transparente con el esfuerzo uniaxial aplicado a lo largo de TD, en este caso se pueden observar los siguientes modos vibracionales:  $\pi_f(\text{C-H+C=O})$  ubicada en  $748 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 13 veces mayor en  $\delta=0.55$  que en  $\delta=0$ . La vibración  $\pi_f(\text{C-H})$  está en  $870 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 4 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En  $975 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la cadena plegada con una intensidad en  $\delta=0.55$  4 veces mayor que a  $\delta=0$ ;  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$  se localiza en  $1024 \text{ cm}^{-1}$  que es 9 veces mayor  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En  $1173 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra  $\rho_t(\text{CH}_2)$  que en  $\delta=0.55$  es 29 veces mayor en intensidad que a  $\delta=0$ . La vibración  $\rho_w(\text{CH}_2)$  se encuentra a  $1362 \text{ cm}^{-1}$  con una intensidad 105 veces mayor a  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$  y finalmente en  $1413 \text{ cm}^{-1}$  se observa el anillo definido el cual tiene una intensidad 15 veces mayor en  $\delta=0.55$  que a  $\delta=0$ . En este punto podemos señalar que estos espectros no presentan cambio de forma, únicamente un corrimiento de los modos vibracionales con  $\delta=0.10$  a  $0.55$  respecto a  $\delta=0$  que corresponde a el PET sin esfuerzo uniaxial inducido



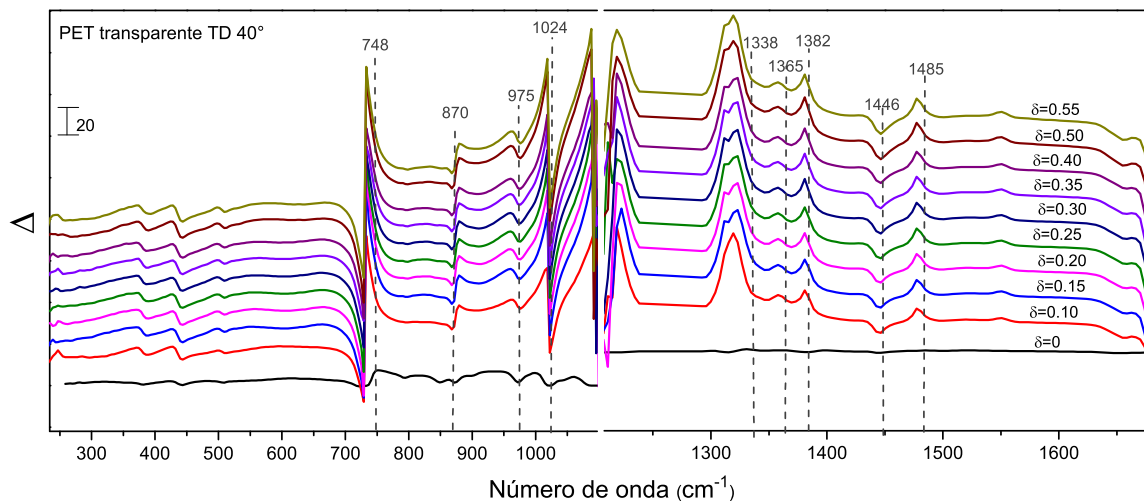


Figura 5.38: Espectros del cambio relativo de fase  $\Delta$  por t-IRSE a un ángulo de incidencia de  $40^\circ$  para esfuerzos aplicados a lo largo de TD. Las líneas punteadas muestran la deformación inducida  $\delta$  a la muestra.

En el caso del PET transparente en TD no se realizaron mediciones a  $60^\circ$  debido a la interferencia observada en MD. Para el caso del PET en TD las bandas que se observan con cada variación de ángulo corresponden a  $CH_2$  balanceo, anillo  $CCH$ , anillo  $C-H$  definido en el plano,  $CH_2$  doblado,  $C-H$  glicol estirado y  $C=O$  armónico siendo este último únicamente localizado en los espectros en términos de  $\psi$ .

La siguiente tabla muestra en resumen de los modos vibracionales observados en los espectros de PET transparente al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de TD, con sus respectivos números de onda obtenidos a través de t-IRSE en términos de  $\psi$  y del cambio relativo de fase con respecto a la deformación longitudinal  $\delta$  de 0 a .55, para los ángulos de incidencia antes mencionados.

Modo vibracional	$\psi$	$\delta$
$\delta_t(\text{O-C-O})$	609, 611, 614	
$\pi_f(\text{anillo C-H+C=O})$	727, 758, 754	724, 748
$\pi_p(\text{anillo C-H})$	800	870, 873
$\rho_r(\text{CH}_2)$	871, 849, 890, 851, 900	
$\nu_s(\text{C-O glicol})$	1090, 1093	
$\nu_{as}(\text{C-O glicol})$	1041	1024
$\rho_t(\text{CH}_2)$	1138, 1153, 1143	1336, 1170, 1173
$\rho_w(\text{CH}_2)$	1343, 1341, 1338, 1365	1362
cadena plegada		980, 975
anillo definido	1506, 1508, 1485	1506, 1496, 1413
$\delta_b(\text{CH}_2)$	1472, 1471, 1446	1476, 1440
$\pi_p(\text{anillo CCH})$	1408	

Tabla 5.7: La tabla muestra modos vibracionales observados en los espectros de PET transparente al aplicar esfuerzo uniaxial a lo largo de TD, con respectivos números de onda obtenidos a través de t-IRSE en términos de  $\psi$  y  $\Delta$ , con respecto a la deformación longitudinal  $\delta$  de 0 a 0.55, para los ángulos de incidencia antes mencionados.

Después del análisis de los resultados obtenidos del PET transparente podemos inferir que las bandas más sensibles al cambio son:  $\pi_f(\text{anillo C-H+C=O})$ ,  $\rho_t(\text{CH}_2)$ ,  $\delta_b(\text{CH}_2)$  y  $\pi_p(\text{anillo C-H})$ . Mientras que los modos vibracionales que aparecen solo a ciertos ángulos, tales como:  $\delta_t(\text{O-C-O})$ ,  $\rho_r(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{C-O glicol})$ ,  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$ ,  $\rho_w(\text{CH}_2)$ ,  $\pi_p(\text{anillo CCH})$ . De manera similar a la dirección MD los modos vibracionales no nos tan sensibles al esfuerzo uniaxial inducido.

En esta sección podemos concluir que los modos vibracionales del PET son más sensibles a ángulos pequeños, además de que los grupos funcionales que lo forman se encuentran más fuera del plano de la superficie del material que dentro del plano. A lo largo de MD se indujeron las vibraciones  $\pi_p(\text{éster})$  y  $\nu(\text{C=O})$ , mientras que a lo largo de TD se indujeron las vibraciones cadena plegada y anillo definido.

## Capítulo 6

# CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

En este trabajo estudiamos la correlación de las anisotropías ópticas de películas de PET en el UV con la respuesta vibracional en el MIR y estas son nuestras principales conclusiones:

1. Existe una fuerte dependencia de señal Raman con el ángulo azimutal debido a que las moléculas del PET presenta un acomodo cristalino.
2. Se observo que los grupos funcionales se localizan más dentro del plano de la superficie del material que fuera del plano, dado que al hacer incidir la luz a ángulos de incidencia azimutales pequeño ( $0^\circ - 40^\circ$ ) estos sufren un cambio vibracional que se extiende a lo largo del monómero del PET, logrando así identificar gran parte de estos.
3. Se logro correlacionar parte de los cambios conformacionales de las moléculas del PET en UV con las mediciones en MIR.
4. La vibración  $\pi_p(\text{C-H+C=O})$  y  $\pi_f(\text{anillo C-H})$  a  $\phi=40^\circ$  muestran señal de la parte cristalina que contiene el PET, lo cual ayuda a contrastarla de la parte amorfa.
5. La deformación uniaxial aplicada a las películas de PET no solo afecta a las cadenas del polímero sino que además esta actúa sobre los grupos funcionales.
6. Los modos vibracionales más sensibles a el esfuerzo uniaxial ejercido son :  $\pi_p(\text{anillo C-H})$ ,  $\rho_w(\text{CH}_2)$ ,  $\nu_s(\text{C-O glicol})$ ,  $\nu_{as}(\text{C-O glicol})$ ,  $\pi_f(\text{anillo C-H+C=O})$
7. Los modos vibracionales que solo se localizan a lo lardo de TD son la cadena plegada y anillo definido
8. Algunos de los grupos funcionales se considera que están orientados al azar en el plano dado que no responde a la deformación uniaxial aplicada por lo que no se ven a ángulos pequeños, tales como: Anillo definido,  $\rho_t(\text{CH}_2)$ ,  $\delta_b(\text{O-C-H glicol})$ ,  $\pi_f(\text{C-H})$  y enlace C-C

Como trabajo a futuro se propone realizar deposiciones de nanopartículas de oro o plata sobre las pelúclas de PET, dado que estudios previos mencionan que estos dos elementos proporcionan especiales propiedades ópticas.

# Bibliografía

- [1] Molecular Quantum Mechanics, Peter Atkins and Ronald Friedman, 5th. ed, 2005, United States.
- [2] Introduction to Nanotechnology, Charles P. Poole Jr. and Frank J. Owens. 1st ed, 2007.
- [3] Symmetry and spectroscopy an Introduction to vibrational and electronic spectroscopy Daniel C. Harris and Michael D. Bertolucci, Dover edition, 1978, Canadá.
- [4] Kenneth C. Cole\*, Abdellah Ajji and Éric Pellerin, August 20, 2001, New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate).I.Results from External Reflection Infrared Spectroscopy, *Macromolecules*, 35, 770-784.
- [5] De Paz César; Química inorganica; Lima, Perú; <http://www.fullquimica.com/2014/08/que-son-las-moleculas.html>
- [6] Katrin Kneipp, Harald Kneipp, Irving Itzkan, Ramachandra R Dasari and Michael S Feld, TOPICAL REVIEW, Surface-enhanced Raman scattering and biophysics, *J. Phys.: Condens. Matter* 14 R597, 2002.
- [7] Katrin Kneipp, Yang Wang, Harald Kneipp, Lev T. Perelman, Irving Itzkan, Single Molecule Detection Using Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), volume 78, number 9 physical review letters 3 March 1997.
- [8] Yu-Chuan Liu, Chung-Chin Yu and Sen-Fu Sheu, Low concentration rhodamine 6G observed by surface-enhanced Raman scattering on optimally electrochemically roughened silver substrates, *J. Mater. Chem.*, 16, 3546-3551, 2006.
- [9] Introductory Raman Spectroscopy, John R. Ferraro and Kazuo Nakamoto, 1994, Academic Press, Inc.
- [10] Universidad de Granada; Facultad de Ciencia; Dpto. Química Orgánica; Quiored; Granada, España; [http : //www.ugr.es/ quioired/espec/ir.htm](http://www.ugr.es/quioired/espec/ir.htm).
- [11] polyesters; Mississipi, Washington D.C.; The University of Southern Mississipi [http : //www.pslc.ws/spanish/pet.htm](http://www.pslc.ws/spanish/pet.htm)
- [12] [http : //www.rabfis15.uco.es/weiqo/Tutorial\\_weiqo/Hoja8P1.html](http://www.rabfis15.uco.es/weiqo/Tutorial_weiqo/Hoja8P1.html)
- [13] Institución educativa las Flores (17 noviembre de 2016), Estructura de las moléculas; Córdoba, Veracruz; Institución educativa las Flores del municipio de Lorica, <http://intitucioneducativalasflores.wordpress.com>
- [14] R.J. Young and P.A. Lovell, 1991, Introduction to Polymers second edition; Manchester, England; nelson thornes

- [15] <http://www.eis.uva.es/macromol/curso04-05/pet/historia.html>
- [16] Mariano(05 noviembre de 2016), Tecnología de los plásticos; Lanus, Buenos Aires, Argentina; blogspot, <http://tecnologiadelosplasticos.blogspot.mx/2011/05/pet.html>.
- [17] (15 noviembre de 2016), Química Orgánica; Jaume, España; Grupo de síntesis orgánica, <http://www.sinorg.uji.es/Docencia/QO/tema9QO.pdf>.
- [18] (15 noviembre de 2016) Agencia para sustancias tóxicas y el registro de enfermedades; Atlanta, USA; [https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es\\_tfacts137.html](https://www.atsdr.cdc.gov/es/toxfaqs/es_tfacts137.html)
- [19] Lin, S.-B.; Koenig, J. L. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1982, 20, 2277-2295.
- [20] Lin, S.-B.; Koenig, J. L. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983, 21, 2365-2378.
- [21] Lin, S.-B.; Koenig, J. L. J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1984, 71, 121-135.
- [22] Kenneth C. Cole\*, Abdellah Ajjji and Éric Pellerin, 2002, New Insights into the Development of Ordered Structure in Poly(ethylene terephthalate).II.Results from Transmission Infrared, Spectroscopy of thin films, Macromol.Symp., 184,1-18.
- [23] Kenneth C. Cole\*, H. Ben Daly, B. Sanschagrín, K.T. Nguyen and Abdellah Ajjji, 1999, A new approach to the characterization of molecular orientation in uniaxially and biaxially oriented samples of poly(ethylene terephthalate), Polymer, 40, 3505-3513.
- [24] Kronaline(03 marzo de 2016), KronalinE; México, D.F.; <http://kronaline.mx/cms/index.php/contacts/>.
- [25] Film House(10 agosto de 2016), AliExpress; Shangai, China; <https://es.aliexpress.com/item/1-52mx15m-Solar-Bronze-Window-Tint-Film-One-Way-Vision-Sun-Reflective-Building-Window-Film-5ftx50ft/32682662629.html?spm=2114.43010408.3.11.9agd9v>.
- [26] User Manual alpha300 WITec.
- [27] NIMA Technology, Langmuir Blodgett troughs, operating manual 6th Edition, 2004.
- [28] Efrosini Kokkoli and Charles F. Zukoski, Interaction Forces between Hydrophobic and Hydrophilic Self-Assembled Monolayers, Journal of Colloid and Interface Science 230, 176?180, 2000.
- [29] Andrea Tao, Franklin Kim, Christian Hess, Joshua Goldberger, Rongrui He, Yugang Sun, Younan Xia, and Peidong Yang, Langmuir?Blodgett Silver NanowireMonolayers for Molecular Sensing Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy, Nano Lett., Vol. 3, No. 9, 2003.
- [30] Leonardo Pérez Mayen, 2010, Preparación de sustratos con nanopartículas de plata mediante la técnica Langmuir-Blodgett (L-B) para SERS, Centro de Investigaciones en Óptica A.C. .
- [31] Peter Y. Yu and Manuel Cardona, 1994; Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties third Edition; Berlin, Germany; Springer.
- [32] Carlos Guillermo Barajas Arteaga, 2016, Caracterización óptica de películas de Grafeno, mediante Espectroscopía Raman y Microscopía de Fuerza Atómica; tesis de maestría; Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ingeniería; San Luis Potosí, S.L.P.
- [33] (08 marzo de 2016) Capítulo 1. Fundamentos de espectroscopía Raman, <http://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf?sequence=3>.

- [34] Octavio Villalobos Fernández, 2005, Caracterización de heteroestructuras  $In_{0.3}Ga_{0.7}As/GaAs(001)$  sintetizadas por MBE, Universidad Autónoma de San Luis Potosí, Facultad de Ciencias; San Luis Potosí, S.L.P.
- [35] (15 diciembre 2016) Organic Electronics, <https://www.iapp.de/organische-elektronik.de/en/?Basics---Why-Carbon%3F>
- [36] R. M. A. Azzam and N. M. Bashara, Ellipsometry and Polarized Light, North-Holland, Amsterdam (1977).
- [37] H. G. Tompkins and W. A. McGahan, Spectroscopic Ellipsometry and Reflectometry: A User's Guide, John Wiley and Sons, Inc., New York (1999).
- [38] H. G. Tompkins and E. A. Irene, Eds, Handbook of Ellipsometry, William Andrew, New York (2005).
- [39] M. Schubert, Infrared Ellipsometry on Semiconductor Layer Structures: Phonons, Plasmons, and Polaritons, Springer, Heidelberg (2004).
- [40] Hiroyuki Fujiwara; 2003; Spectroscopy Ellipsometry, principles and applications; Ibaruki, Japan; Wiley.
- [41] Optical Metrology, Overview of Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry(VASE), part 1: Basic Theory and Typical Applications, Critical Reviews of Optical Science and Technology Volume CR72.
- [42] Harland G. Tompkins and Tom Tiwald, 2009, WVASE32 Software Training Manual for IR-VASE, J.A. Woollam Co. Inc.
- [43] Harland G. Tompkins and Tom Tiwald, 2009, Guide to using WVASE Spectroscopy Ellipsometry Data Acquisition and Analysis Software, J.A. Woollam Co. Inc.
- [44] K. Schmidegg, L.D. Sun and P. Seppenfeld, 2006, Optical and mechanical anisotropies of oriented poly(ethylene terephthalate) films, Applied physics Letters, 89,051906-1-3.
- [45] (20 marzo de 2016) Catalogo en línea de productos, <https://www.fandeli.com.mx/>