

**EFFECTO DE LA HUMEDAD SOBRE LAS MOVILIDADES LOCAL Y
SEGMENTAL EN NYLON-6 POR ESPECTROSCOPIA DIELECTRICA**

Alfredo Bello⁽¹⁾, Mario Grimau⁽²⁾, Freddy Sánchez⁽¹⁾, María C. Hernandez⁽¹⁾,
Estrella Laredo⁽¹⁾

⁽¹⁾Departamento de Física, ⁽²⁾Departamento de Ciencia de los Materiales,
Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela. Fax: 58 (212) 906 3527

El nylon-6, Ny6, es un polímero fuertemente dipolar debido a los grupos amida que en esta poliamida se caracterizan por una alta frecuencia en la cadena. Los estudios cuantitativos más recientes sobre el proceso de absorción de agua se han realizado usando técnicas termoestimuladas¹ que mostraron los efectos de la humedad sobre las relajaciones secundarias γ y β y sobre la principal, α asociada a la movilidad segmental. Se sabe que las moléculas de agua pueden estar débil o firmemente atadas a la cadena principal del Ny6 por medio de puentes de hidrógeno. También agregados de agua presentes en la fase amorfa del polímero han sido reportados.² La movilidad local reflejada en los modos γ y β muestran cambios significativos en su intensidad al aumentar la cantidad de agua. El modo β aumenta sin cambiar su posición mientras que el modo γ disminuye y su máximo se desplaza ligeramente hacia más baja temperatura en los experimentos de corrientes de depolarización termoestimuladas, TSDC. En el caso de la manifestación dieléctrica de la transición vítrea se observa un importante efecto plastificante del agua ya que el modo α se desplaza de más de 85 K hacia más baja temperatura cuando el contenido de humedad sube de lo que llamamos una muestra “seca”, es decir que ya no cambia con algún proceso de secado, hasta alcanzar un 10% en peso de agua en la muestra.¹

La espectroscopía dieléctrica de banda ancha con un rango de frecuencia $1\text{MHz} < \nu < 3.16\text{ MHz}$ permite explorar en el dominio de frecuencia y a temperaturas variables, el cambio de la parte real, ϵ' , y la parte imaginaria, ϵ'' , de la constante dieléctrica. Los experimentos se realizan a una temperatura fija barriendo todo el intervalo de frecuencia escogido. El tiempo de duración de cada isoterma dependerá de si se incluyen frecuencias bajas en el experimento. Estas frecuencias son bien interesantes y novedosas pues permiten comparar estos experimentos dinámicos con los resultados del TSDC que tiene una frecuencia equivalente del orden de los mHz; adicionalmente, a estas frecuencias es donde se logra la

mejor resolución de los diferentes modos presentes en el espectro. El barrido en temperatura se puede hacer en escalones ascendientes o descendientes desde 133 K hasta 433 K. En este trabajo se presentan resultados partiendo de muestras humedecidas a temperatura ambiente; a medida que se incrementa la temperatura la muestra se va secando progresivamente debido al protocolo experimental. Al alcanzar la temperatura cercana a la T_g , el polímero ha perdido el agua lo que se confirma por la coincidencia entre el experimento de subida y el de bajada de la temperatura. En la Fig. 1 se muestran las isocronas a 100 Hz y 1 MHz correspondientes a los experimentos registrados en subida y bajada consecutivas. En esta Figura se observan las diferencias entre los modos γ y β al disminuir el contenido de humedad en la muestra y como el primero crece a expensas del segundo. Existe un pico alrededor de 288 K que desaparece en la muestra “seca”, y a más alta temperatura se observa una superposición entre el espectro de subida y el de bajada.

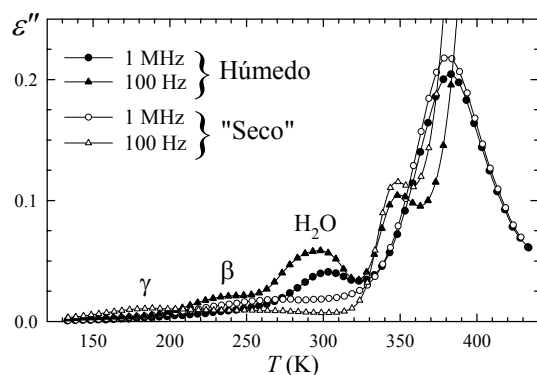


Figura 1. $\varepsilon''(T)$ para Ny6 húmedo y “seco”

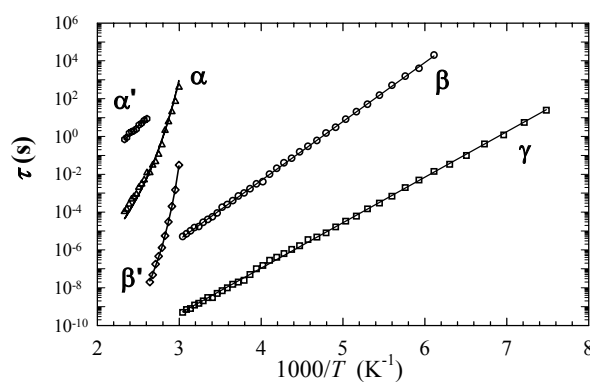


Figura 2. Mapa de relajación del Ny6

A partir de las isotermas se procedió a descomponer el espectro en las distribuciones de Cole-Cole que mejor ajustan la traza experimental de $\varepsilon''(\nu)$ para poder así representar el mapa de relajación $\tau(1/T)$ del Ny6 el cual resultó más rico que los resultados reportados hasta ahora. En la Fig. 2 relativa al Ny6 “seco” se observa la presencia de los dos modos locales γ y β que siguen en un amplio rango de temperatura una dependencia del tiempo de relajación promedio de Arrhenius, mientras que la relajación α obedece a una ley de Vogel-Fulcher. Además, fue necesario incluir nuevos modos que aparecen a temperaturas menor y mayor que la del modo α para alcanzar un ajuste satisfactorio. El pico debido al agua se atribuye a una transición de fase que ocurre en los agregados presentes en el polímero.

¹ Laredo E., M.C. Hernandez, J. Polym. Sci.:B:Polym. Phys. **35**, 2879 (1997)

² Starkweather H.W., Barkley J.R., J. Polym. Sci.:B:Polym. Phys. **19**, 1211 (1981)