

COPOLÍMERO EN BLOQUE DE NYLON-6/POLIESTERAMIDA (NBC) Y MATERIALES COMPUESTOS DE NBC/RESINA FENÓLICA. II. PROPIEDADES DE ABSORCIÓN Y TRANSPORTE DE AGUA

Anayansi Estrada Monje*¹, Juan R. Herrera Resendiz¹, Dámaso Navarro Rodríguez²

1) Departamento de Investigación en materiales, CIATEC, A. C. Correo electrónico: aestrada@ciatec.mx

2) Centro de Investigación en Química Aplicada. México

Recibido: Julio 2009; Aceptado: Enero 2010

RESUMEN

Se estudiaron las propiedades de absorción y transporte de agua a través del copolímero en bloque de Nylon-6/poliésteramida (NBC) y de materiales compuestos de NBC reforzados con resina fenólica en humedades relativas (HR) de 70, 80 y 90%. Las películas utilizadas fueron sintetizadas mediante el proceso de moldeo por inyección reactiva (RIM) y se utilizó el método gravimétrico para realizar las mediciones de absorción de agua en las muestras poliméricas. Mediante los experimentos de absorción de agua se determinaron los coeficientes de absorción y la energía de activación para el proceso de difusión de agua. Los resultados obtenidos apoyan la hipótesis de la existencia de diferentes procesos de absorción y la formación de aglomerados de agua dentro de los materiales compuestos.

Palabras claves: energía de activación, materiales reforzados, difusión de agua, poliamidas, hinchamiento, isoterma de absorción.

ABSTRACT

Sorption and transport properties of water through films of Nylon-6/polyesteramide block copolymers (NBC) and a set of NBC reinforced with phenolic resin were obtained at 70, 80 and 90% of relative humidity (RH). Films synthesized by the reaction injection molding process (RIM) were used and gravimetric method was employed for measuring the water uptake by the polymer samples. Diffusion coefficients of water and the diffusion activation energy of water were determined from the sorption experiments. Values obtained support the hypothesis of different processes of water sorption and the formation of water clusters.

Key words: Activation energy, composites, water diffusion, polyamides, swelling, reactive processing, absorption isotherm.

1. INTRODUCCIÓN

Siendo las poliamidas un material higroscópico [1] (por los grupos amida en su estructura molecular) es de mucha importancia conocer la influencia que tiene el contenido de humedad sobre sus propiedades físico-mecánicas. En los materiales poliméricos la permeabilidad del agua es una propiedad tecnológicamente importante que debe ser considerada en el desempeño del material. Se ha reportado que la permeabilidad del agua al interior del polímero presenta por lo menos dos procesos [2]: a) la absorción del agua en la superficie y, b) el transporte en el interior del material mediante difusión. Cabe mencionar que la absorción y el transporte de agua dependen de la morfología del polímero. Así, el contenido de humedad en el equilibrio de poliamidas amorfas es significativamente mayor que el de las poliamidas semicristalinas [3].

En este sentido, es de suma importancia el poder predecir de manera confiable el contenido de humedad de una muestra en determinadas condiciones de humedad y temperatura. Para tales fines,

se debe conocer con profundidad el mecanismo mediante el cual se lleva a cabo el proceso de absorción y transporte de agua en un material, es ahí donde el coeficiente de difusión de agua, D , juega un papel importante, al igual que la formación y tamaño de aglomerados de agua. Uno de los métodos más simples que se usan para determinar este coeficiente es el método gravimétrico [4, 5]. El coeficiente de difusión de agua representa la facilidad con la cual las moléculas de agua pueden moverse en el interior del polímero y depende de la movilidad de las cadenas poliméricas [6]. De tal manera que un incremento en el valor de D , puede estar asociado a una mayor habilidad de las moléculas de agua para difundirse en un sistema.

En este sentido, la difusión de agua en un determinado sistema puede estar afectada por diferentes procesos, uno de ellos es la formación de aglomerados de agua. Se ha reportado que en el interior del polímero, las moléculas de agua forman aglomerados que consisten en tres moléculas unidas a un sitio activo del polímero [7]. Los aglomerados de agua aparecen en los materiales cuando estos se encuentran en un ambiente con alta concentración de agua, generalmente a partir de un 50% de humedad relativa (HR). Cuando la cantidad de agua en un determinado sistema se incrementa hasta una concentración muy cercana a la del equilibrio, pueden presentarse diferentes procesos que afectan el comportamiento de la absorción y el transporte de agua en la matriz del polímero [8].

En este orden de ideas, para calcular el número promedio de moléculas de agua que forman un aglomerado, se puede emplear la teoría de *Zimm y Lundberg*, *Zimm* [9], que es particularmente útil para el entendimiento del estado de asociación de las moléculas de solvente. Esta teoría, desarrollada para sistemas binarios en equilibrio, da una medida de la tendencia a aglomerarse que presentan moléculas similares, en este caso las moléculas de agua. La ecuación representativa de esta teoría es la ecuación (1)

$$h_A \frac{G_{AA}}{v_A} = (1 - h_A) \left(\frac{\partial \ln h_A}{\partial \ln a_A} \right)_{PT} - 1 \quad (1)$$

donde G_{AA} , v_A , α_A y h_A denotan la integral de aglomeración, el volumen parcial, la actividad del componente A y el contenido del componente A, respectivamente. Para una solución ideal $G_{AA}/v_A = -1$; en los casos donde esta relación sea mayor que -1 se esperaría aglomeración.

Por otro lado, *Brown* [10], combinó la teoría convencional de soluciones de *Flory-Huggins*, *Flory* [11], con la teoría de aglomeración desarrollada por *Zimm y Lundberg* para dar una mejor interpretación al fenómeno de absorción de agua en los polímeros. La combinación de estas teorías dio como resultado una isoterma de absorción de agua de dos parámetros, que puede utilizarse para determinar el número promedio de moléculas de agua que forman un aglomerado. Los dos

parámetros pueden identificarse como parámetro de interacción, referente a la teoría de *Flory-Huggins*, y parámetro de aglomeración, referente a la teoría de *Zimm* (véase la ecuación (2)):

$$h_A^{-1} = k_1 \left(\frac{P_A}{P_0} \right)^{-1} - k_2 \quad (2)$$

donde, P_A es la presión de vapor del disolvente a la temperatura T , P_0 es la presión de vapor a la saturación del solvente a la temperatura T , k_1 es el parámetro de interacción y k_2 es el parámetro de aglomeración. Si $k_2 > 0$ entonces se espera que ocurra el proceso de aglomeración en el sistema.

Utilizando los parámetros determinados con la ecuación (2) pueden obtenerse otros parámetros como el número promedio de moléculas de agua que forman un aglomerado, N_c y el parámetro de interacción de *Flory-Huggins*, χ .

$$N_c = 1 + k_2 h_A - k_2 h_A^2 \quad (3)$$

$$\chi = \ln k_1 - 1 \quad (4)$$

Otro parámetro que puede servir para comparar la permeabilidad del agua en un polímero es la energía de activación. Esta energía se asocia con la habilidad de las moléculas de agua para difundirse a través de un determinado sistema.

La energía de activación se calcula a partir de la ecuación de *Arrhenius* del coeficiente de difusión [12]:

$$D = D_0 \cdot \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

donde D es el coeficiente de difusión (en cm^2/s), T es la temperatura (en grados Kelvin), D_0 es el factor preexponencial (en cm^2/s), E_a es la energía de activación (en kJ/mol) y R es la constante de los gases ($8,3143 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$). La energía de activación puede calcularse de la pendiente de la recta que resulta al representar $\ln D$ en función de $1/T$.

Por otro lado, entre los modelos matemáticos encontrados en la literatura están los que predicen la isoterma de absorción completa y los que predicen adecuadamente solo parte de ella. Uno de los modelos propuestos es el que muestra el contenido total de humedad absorbida como la suma del contenido de agua en tres regiones de la isoterma de absorción de agua, que corresponden al estado en que se encuentra ésta en el sistema. Así la isoterma de absorción de agua esta dividida en tres intervalos de humedad relativa [13] cuya ecuación es:

$$h = h_l + Ca_w + Aa_w^B \quad (6)$$

donde h es el contenido de humedad en g de agua/100 g de material seco, a_w es la actividad del agua y A , B y C son constantes.

Por otro lado, también existen modelos matemáticos que utilizan dos o más parámetros para describir las isotermas de absorción de agua. Uno de estos modelos es el conocido como modelo BET (*Brunauer, Emmet y Teller*) [14]; sin embargo, su uso está limitado a bajas humedades relativas (del 30 al 50% de RH). Otro modelo que utiliza varios parámetros es el modelo GAB (*Guggenheim, Anderson y Boer*) [15] este modelo puede aplicarse a humedades relativas hasta del 90%. Para mejorar el ajuste de los puntos o para extender el intervalo de aplicaciones de los modelos, se utilizan más de tres parámetros en los mismos, pero esta opción no es muy recurrida puesto que los modelos obtenidos tienen una interpretación complicada y no son prácticos. Para resolver este problema se ha recurrido a los modelos empíricos o a modificar los modelos ya existentes para que estos puedan ser aplicados en intervalos de humedad relativa diferentes.

Debido a que la difusión y el transporte de agua en un determinado sistema están relacionados con la naturaleza de los grupos funcionales presentes, las interacciones polímero-agua pueden estudiarse mediante las técnicas de espectroscopia infrarroja, calorimetría diferencial de barrido, resonancia magnética nuclear y análisis dinámico mecánico [16], entre otras.

En una publicación anterior [8] se presentaron los resultados de la caracterización de un NBC y una serie de NBC reforzados con diferentes concentraciones de resina fenólica, sintetizados mediante el proceso de moldeo por inyección reactiva (RIM). Se determinó mediante SEM que existe una fuerte interacción entre las partículas de reforzante y la matriz polimérica. Se corroboró mediante FT-IR que las interacciones entre ambos materiales se dan a través de puentes de hidrógeno y se encontró que los materiales reforzados con resina fenólica presentan una mejor estabilidad dimensional comparados con el NBC sin reforzante. También se presentan los resultados correspondientes a la evaluación del grado de cristalinidad de todos los materiales mediante rayos-X.

En la presente investigación se pretende realizar una primera aproximación al fenómeno de absorción y difusión de agua en un sistema como el NBC y la serie de NBC reforzados con resina fenólica. En éste sentido, se realizaron algunos experimentos para obtener más información sobre el estado en que se encuentra presente el agua en los sistemas reforzados; se cuantificó el agua enlazada y se calcularon una serie de parámetros que dan información importante sobre la forma en que se enlaza el agua dentro del NBC. Con los datos obtenidos se propuso un mecanismo de interacción mediante el cual se explica la mejora en la estabilidad dimensional del NBC cuando contiene resina fenólica y finalmente, se realizó un estudio semi-empírico, ajustando las isotermas de absorción de agua a modelos matemáticos establecidos para diferentes sistemas polímero-agua; este estudio sirvió para modelar los datos experimentales y el mecanismo de absorción de agua propuesto.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Materiales. Se utilizó un copolímero en bloque de Nylon-6/poliésteramida (NBC) y una serie de NBC's reforzados con diferentes tamaños y concentraciones de resina fenólica para realizar los estudios de absorción y difusión de agua. La síntesis del NBC y la serie de materiales compuestos ya fue reportada en un artículo anterior [8].

Las claves de las muestras para identificar a los copolímeros en bloque de nylon-6/poliésteramida con las diferentes concentraciones de reforzante están en la Tabla 1.

Tabla 1. Claves de identificación para los diferentes copolímeros de nylon-6/poliésteramida estudiados.

Muestra	Concentración de resina fenólica con tamaño de partícula entre 230 y 304 μm % en peso
NBC	0
NBC-1	1
NBC-3	3
NBC-7	7

2.2. Preparación de las muestras. Se hicieron películas de 4,5 x 5,5 cm y 250 micras de espesor utilizando una prensa hidráulica de todos los materiales. Las muestras se secaron a vacío durante 24 horas a 80°C. Posteriormente se colocaron en un desecador hasta alcanzar la temperatura ambiente (25°C). Las muestras se pesaron en una balanza analítica marca *Mettler Toledo* de 0,1 mg a 210 g.

2.3. Absorción y difusión de agua en cámara con control de temperatura y humedad. Para determinar la cinética de absorción de agua se utilizó una cámara de temperatura y humedad controladas marca *Lab-line Instruments* serie 680/685 con un intervalo de temperatura de ambiente 10 a 60 \pm 0,2°C. El volumen de la cámara es de 176 litros, con una presión de aire de 62.015 kg/m², equipada con un tanque de acero inoxidable para el almacenamiento de agua. Los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura constante de 20°C, utilizando tres humedades relativas, 70, 80 y 90 \pm 1%.

La cinética de absorción de agua se siguió gravimétricamente. Se hicieron experimentos para estudiar la absorción de agua en sus primeras etapas, durante 120 minutos, con un intervalo de muestreo de 5 minutos cada una. En muestras separadas se realizaron experimentos en tiempos largos, es decir, hasta la saturación de la muestra.

2.4. Calorimetría diferencial de barrido en muestras húmedas. Una de las pruebas importantes realizadas en el NBC y los NBC reforzados con resina fenólica para determinar el

estado en que se encuentra el agua dentro de los materiales, fue la calorimetría diferencial de barrido. El procedimiento que se empleó es el siguiente: las muestras se mantuvieron inmersas en agua durante 72 horas, se sacaron del agua y el excedente se eliminó con papel secante. Posteriormente, se colocaron en cápsulas de aluminio y se cerraron herméticamente, se colocaron en el portamuestras del equipo y se congelaron a -30°C . Una vez congeladas se mantuvieron a esta temperatura durante 1 minuto y luego se calentaron hasta 250°C a una velocidad de calentamiento de 5 grados/minutos. Esta prueba se realizó para observar a que temperatura aparece la endoterma de fusión del agua contenida en las muestras y el comportamiento térmico de los materiales después de haber absorbido agua. El equipo utilizado es un analizador térmico *TA Instruments* modelo 2920 con una celda de calorimetría diferencial de barrido.

2.5. Análisis termogravimétrico en muestras húmedas. Se realizó un estudio termogravimétrico en películas de 250 micras de espesor del NBC y los NBC reforzados con resina fenólica. Las muestras se mantuvieron inmersas en agua durante 72 horas, posteriormente se sacaron del agua, se retiró el exceso de agua con un papel secante e inmediatamente se realizó la prueba. El equipo utilizado es un analizador térmico *Du Pont* 951, con una velocidad de calentamiento de 10 grados/minuto.

2.6. Espectroscopia de infrarrojo. Para realizar el análisis de FT-IR se prepararon películas con un espesor adecuado de NBC y de los materiales compuestos. Las películas se secaron durante 24 horas a 80°C en una estufa de vacío. Posteriormente, se colocaron en un desecador para que alcanzaran la temperatura ambiente. Se utilizó un espectrómetro Modelo 550 marca *Nicolet Magna-IR 550* en un intervalo de número de onda de 400 a 4.000 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} .

Por otro lado, una manera de comparar el comportamiento de absorción y transporte de agua del NBC y la serie de NBC reforzados con resina fenólica es calculando el coeficiente de difusión a partir de las isothermas de absorción de agua y el número promedio de moléculas de agua que forman un aglomerado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las poliamidas tienen una alta sensibilidad al agua, por lo que sus propiedades físicas cambian sustancialmente en función del contenido de ésta. Cabe señalar que la absorción y transporte de agua depende de la morfología del polímero. Esto es, la forma de las isothermas de absorción de agua puede variar con el contenido de parte amorfa, la cual se relaciona directamente con la historia térmica del polímero [17-19].

Las posibles interacciones entre un determinado polímero y el agua se pueden deducir a partir de las isothermas de absorción y del análisis de la difusión de agua en el polímero [9].

3.1. Isotermas de absorción de agua. Con el fin de determinar las posibles interacciones entre los sistemas poliméricos y el agua, se realizaron una serie de experimentos de absorción utilizando 70, 80 y 90 % de humedad relativa, (HR), unos experimentos se realizaron a tiempos cortos y en otros el tiempo se aumento hasta el equilibrio.

Primeramente se analizaran los datos correspondientes a las isotermas de absorción obtenidas a tiempos cortos. La cinética de absorción de agua se siguió durante los primeros minutos del proceso para estudiar el mecanismo de absorción de agua en sus primeras etapas. Las Figuras 1 a 3 muestran las isotermas de absorción de agua del NBC y de la serie de copolímeros reforzados con resina fenólica obtenidas a 20°C.

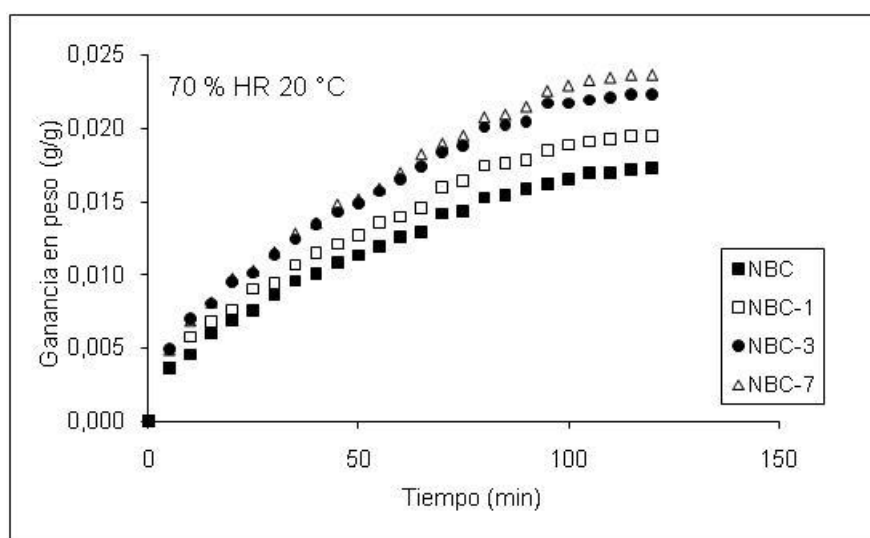


Figura 1. Isotermas de absorción de agua del NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica. 70% de humedad relativa.

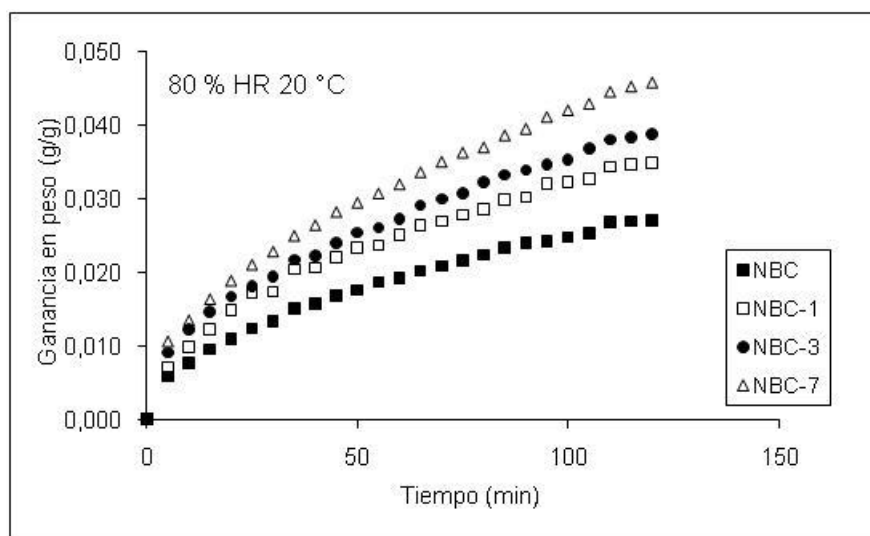


Figura 2. Isotermas de absorción de agua del NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica. 80% de humedad relativa.

En las muestras poliméricas se observa un incremento general en la cantidad de agua

absorbida cuando se incrementa la concentración de agua en el ambiente, hecho que ya ha sido reportado en la literatura para diversos sistemas poliméricos [20]. Otra observación importante es que los copolímeros reforzados con resina fenólica absorben una mayor cantidad de agua comparados con el NBC sin reforzar, hecho que no ha sido reportado hasta el momento.

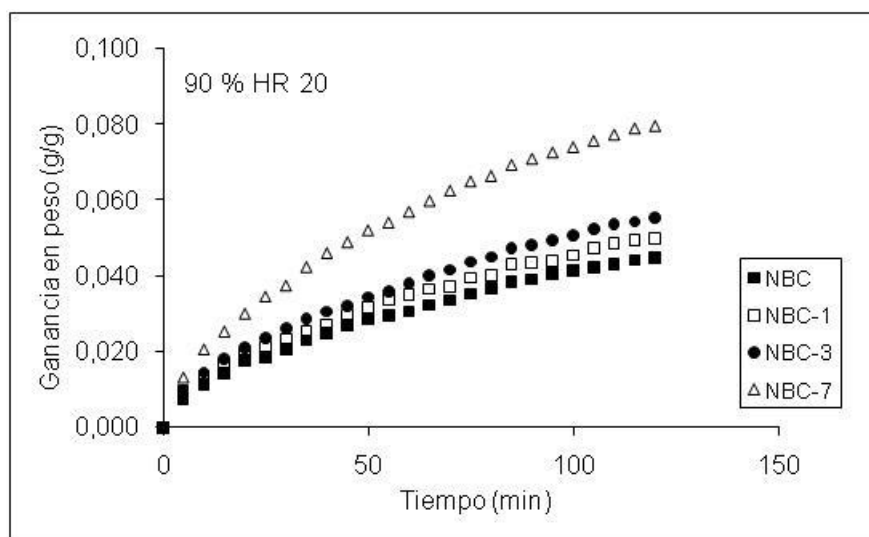


Figura 3. Isotermas de absorción de agua del NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica. 90% de humedad relativa.

A partir de las isotermas anteriores se calculó el coeficiente de difusión de agua en función de la humedad relativa (Figura 4). El comportamiento del coeficiente de difusión en el NBC difiere significativamente del NBC-7. Así, para el NBC-7 se observa un ligero incremento en el coeficiente de difusión de agua al incrementarse la humedad relativa, mientras que para el caso del NBC se observa una marcada disminución en este parámetro. El aumento en D con respecto a la HR se asocia a un aumento en la habilidad de las moléculas de agua para difundirse a través de la matriz polimérica [6]. No obstante, para el caso del NBC, donde D disminuye, se puede suponer que en esta etapa del proceso de absorción ya existen aglomerados cuyo tamaño puede ser el factor que modifique la tendencia de D . Para el caso de los copolímeros reforzados, la presencia de resina fenólica podría facilitar el transporte de aglomerados de agua tomando en cuenta, por un lado, el aumento de material amorfo (confirmado por rayos-X) y por el otro, la misma porosidad de las partículas [8].

Por otro lado, cuando en el sistema se incrementa la cantidad de agua absorbida hasta una concentración muy próxima al equilibrio, pueden presentarse diferentes procesos en el sistema que afectan el comportamiento de la absorción y transporte de agua en los mismos, como la formación de aglomerados por ejemplo. Por lo anterior, se llevaron a cabo una serie de experimentos de absorción de agua a diferentes humedades relativas en un intervalo de tiempo lo suficientemente

largo hasta alcanzar el equilibrio; es decir, cuando el contenido de agua en la muestra no varía con el tiempo, lo que se interpreta como una saturación del sistema.

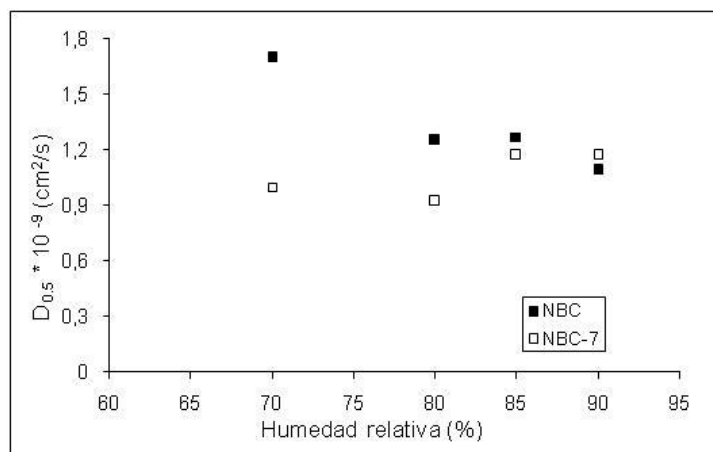


Figura 4. Variación del coeficiente de difusión de agua con la humedad relativa del NBC y el NBC-7 a 20°C

Las Figuras 5 a 7 muestran las isotermas de absorción de agua en 70, 80 y 90% de HR a 20°C para el NBC y la serie de NBC reforzados con resina fenólica hasta la saturación del sistema. En estos experimentos, al igual que en los realizados a tiempos cortos, se observó que los materiales reforzados con resina fenólica tienden a absorber más agua que el NBC, debido probablemente, a que la presencia de resina fenólica podría facilitar el transporte de aglomerados de agua. Este comportamiento se repitió en experimentos realizados a diferentes temperaturas (25 y 30°C) en tres humedades relativas (70, 80 y 90%).

Tabla 2. Contenido de agua al equilibrio en los sistemas para cada HR a tres temperaturas (g agua/100 g muestra seca).

<i>T</i> (°C)	20				25				30			
<i>HR</i> (%)	70	80	90	100	70	80	90	100	70	80	90	100
NBC	5,08	6,25	7,84	9,33	5,33	6,47	7,94	9,35	5,35	6,67	8,02	9,61
NBC-1	5,84	7,67	9,57	11,8	6,09	7,86	9,92	12,1	6,47	7,95	9,97	12,1
NBC-3	5,93	7,81	10,2	12,7	6,18	7,80	10,3	12,7	6,23	8,14	10,4	13,0
NBC-7	6,98	8,74	11,4	13,9	7,13	9,01	11,4	13,9	7,46	9,43	12,7	14,5

La Tabla 2 muestra los datos de absorción de agua al equilibrio del NBC y los sistemas reforzados con resina fenólica en las tres HR y las tres temperaturas. En la Tabla 2 se puede observar que la concentración de agua en los sistemas aumenta con la temperatura y con la concentración de agua en el ambiente (humedad relativa) en todos los sistemas, lo que corresponde

con lo reportado para varios polímeros [20]; también se observa un aumento en la concentración de agua al incrementarse la concentración de resina fenólica en los sistemas reforzados.

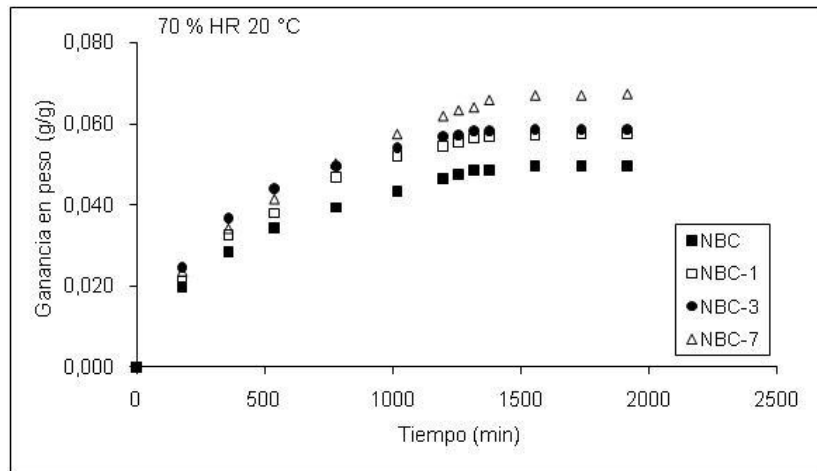


Figura 5. Isotermas de absorción de agua del NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica. 70% de humedad relativa al equilibrio.

Como se ha mencionado anteriormente la resina fenólica modifica las propiedades de absorción de los materiales que la contienen, ya que tiene un efecto directo sobre la morfología del sistema aumentando la proporción de fase amorfa en los mismos, esto podría explicar el por qué los materiales reforzados absorben mas agua que el NBC solo [8]. Otra posible explicación es que la resina fenólica tiene cavidades de tamaño suficiente (lo que se ha comprobado por microscopía óptica) para permitir el desarrollo y transporte de estructuras tipo jaula de agua líquida.

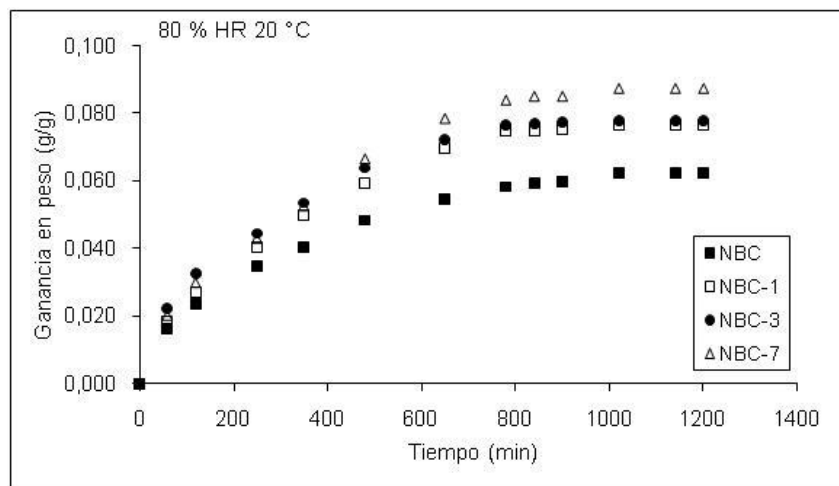


Figura 6. Isotermas de absorción de agua del NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica. 80% de humedad relativa al equilibrio.

Algunas propiedades mecánicas de los polímeros presentan una transición a una concentración crítica de agua, cuando empieza el proceso de aglomeración [21], así el proceso de difusión de agua se ve influenciado por el contenido de humedad de la misma dentro del polímero.

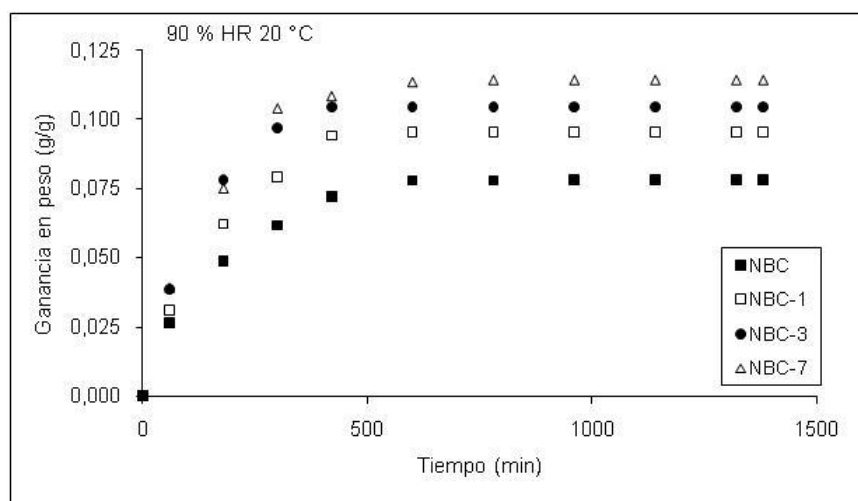


Figura 7. Isotermas de absorción de agua del NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica. 90 % de humedad relativa al equilibrio.

Para explicar de mejor manera el comportamiento de las isotermas de absorción de agua del NBC y la serie de materiales reforzados se determinó el coeficiente de difusión de agua en diferentes temperaturas; estos experimentos también se realizaron con el objetivo de calcular la energía de activación del proceso de difusión. El coeficiente de difusión de agua se determinó a 20, 25 y 30°C para todos los sistemas estudiados y permitió establecer un posible mecanismo de interacción polímero-agua que explique de manera satisfactoria las diferencias observadas en estabilidad dimensional entre los materiales; cabe mencionar que en reportes anteriores se observó que los materiales que contienen resina fenólica presentan mayor estabilidad dimensional al compararlos con el NBC sin reforzar [7].

Con el fin de enfatizar los resultados, se hizo una comparación en el comportamiento del coeficiente de difusión entre el NBC y el NBC con mayor contenido de resina fenólica (NBC-7). En la Figura 8 se observa el comportamiento de dicho coeficiente respecto a la temperatura para ambos materiales, en ambos casos se observa un incremento en D, pero en el caso del NBC-7 el aumento es mucho más significativo. Este comportamiento se puede atribuir a que el agua se difunde más rápidamente en el sistema con resina fenólica debido a que el tamaño de los aglomerados no es limitante para su difusión, lo cual podrá demostrarse mediante la comparación de la energía de activación para el proceso de difusión de agua entre el NBC y la serie de NBC reforzados con resina fenólica. Esta energía es la energía necesaria para que el proceso de difusión se lleve a cabo; de manera general la energía de activación es una medida de la cantidad de energía que requieren las moléculas de agua para difundirse a través de un determinado sistema [12].

Para calcular la energía de activación fue necesario construir las isotermas de absorción de agua para el NBC y la serie de NBC reforzados con resina fenólica en tres temperaturas y calcular

el coeficiente de difusión en cada uno de los experimentos. Las isothermas de absorción de agua construidas a diferentes temperaturas muestran un comportamiento similar, es decir, en todos los casos los materiales reforzados con resina fenólica absorben una cantidad mayor de agua comparados con el NBC y dicha cantidad aumenta a mediada que se incrementa la concentración de resina fenólica en el sistema, la humedad relativa y la temperatura.

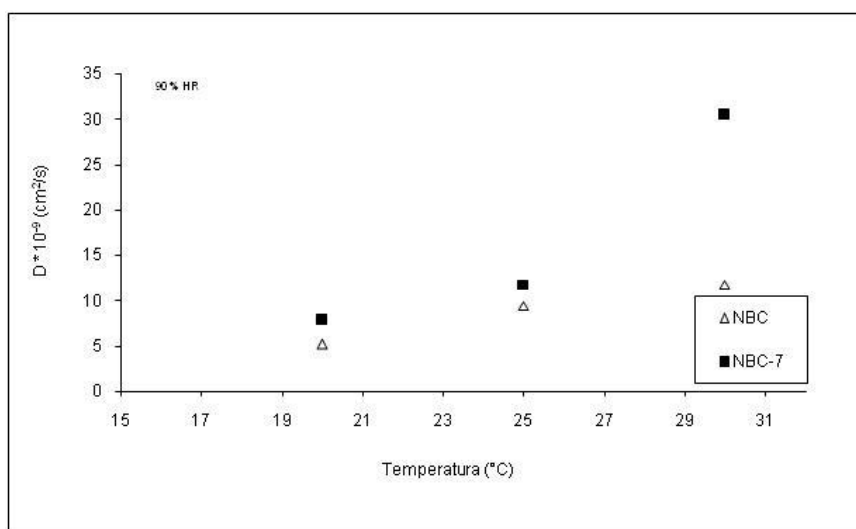


Figura 8. Variación del coeficiente de difusión de agua con la temperatura del NBC y el NBC-7 a 90% HR.

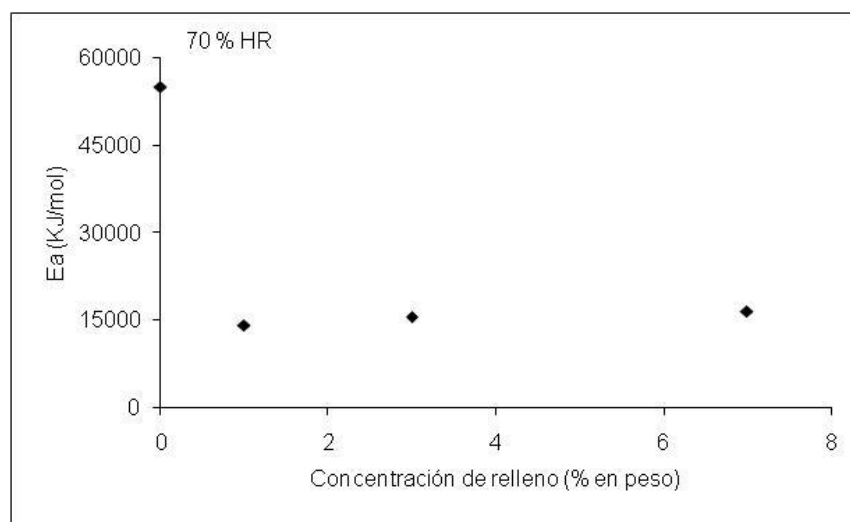


Figura 9. Variación de la energía de activación del proceso de difusión de agua con la concentración de reforzante a 70% HR.

En la Figura 9 se observa que la energía de activación disminuye drásticamente al incorporar la resina fenólica en el sistema; esto es evidente cuando se compara la energía de activación para el proceso de difusión de agua en el NBC con la energía de activación para el mismo proceso para el material compuesto con 1% de resina fenólica; este comportamiento se puede interpretar como un aumento en la habilidad de las moléculas de agua para difundirse a través del sistema reforzado, es

decir, la estructura del sistema polímero-reforzante facilita el transporte de agua a través del mismo, nuevamente se hace referencia a la estructura porosa de la resina fenólica.

En la presente investigación se estudió la interacción NBC-agua con las técnicas de DSC y TGA; la interacción NBC-resina fenólica se estudió por la técnica de espectroscopia infrarroja. Con estos estudios se puede cuantificarse el agua enlazada dentro de los sistemas y tener un panorama más amplio de lo que está sucediendo dentro de los mismos.

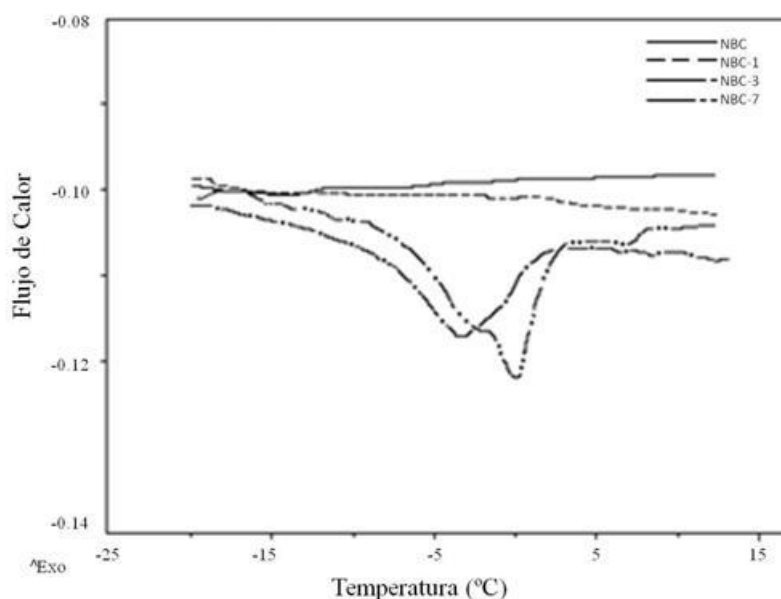


Figura 10. Curva calorimétrica (DSC) de los materiales húmedos.

La Figura 10 muestra las curvas calorimétricas obtenidas con el DSC del copolímero de NBC y de la serie de copolímeros reforzados con resina fenólica. En ella se observa una endoterma alrededor de 0°C correspondiente a la fusión del agua presente en cada sistema. A medida que se incrementa la concentración de reforzante, se observa una endoterma mayor, relacionada directamente con la cantidad de agua presente. Esto coincide con lo observado en la isoterma de absorción de agua en las que la cantidad de agua aumenta en función del contenido de resina fenólica. Utilizando los datos experimentales obtenidos de las curvas calorimétricas obtenidas por DSC de las muestras húmedas se cuantificó el agua enlazada presente en los diferentes sistemas de acuerdo con el método reportado por *Hatakeyama* [16] en el cual se utiliza la siguiente ecuación:

$$W_{nf} = W_c - W_f \quad (9)$$

donde W_{nf} es la cantidad de agua enlazada, W_c es la cantidad de agua total y W_f es la cantidad de agua libre en el sistema. El agua enlazada se representó en función de la concentración de reforzante en los copolímeros (véase la Figura 11).

En la Figura 11 se observa claramente que la cantidad de agua enlazada se incrementa con el aumento en la concentración de reforzante en el NBC. El agua que entra a un determinado sistema interacciona con los sitios activos disponibles en el mismo a través de puentes de hidrógeno, como en el caso del NBC, lo que ocasiona un hinchamiento de la matriz polimérica y por lo tanto cambios en la estabilidad dimensional del mismo, hecho reportado anteriormente [8]. Cuando el agua entra a un sistema cuyos sitios activos están parcialmente ocupados, como en el caso de los NBC reforzados con resina fenólica, se presenta otro tipo de interacción.

Los resultados obtenidos en la cuantificación del agua enlazada en los sistemas dicen que la cantidad de agua enlazada es mayor cuanto mayor es la concentración de resina fenólica, se puede suponer entonces que el agua que entra al sistema reforzado interacciona con los sitios activos (grupos amida) de la resina fenólica, interfiriendo de esta manera con las interacciones NBC-agua que provocan un hinchamiento de la matriz polimérica; el razonamiento anterior permite explicar por qué los copolímeros reforzados con resina fenólica tienen una mejor estabilidad dimensional a pesar de que absorben una mayor cantidad de agua, cabe mencionar que el agua presente en las cavidades de la resina fenólica no contribuye al hinchamiento de los NBC reforzados.

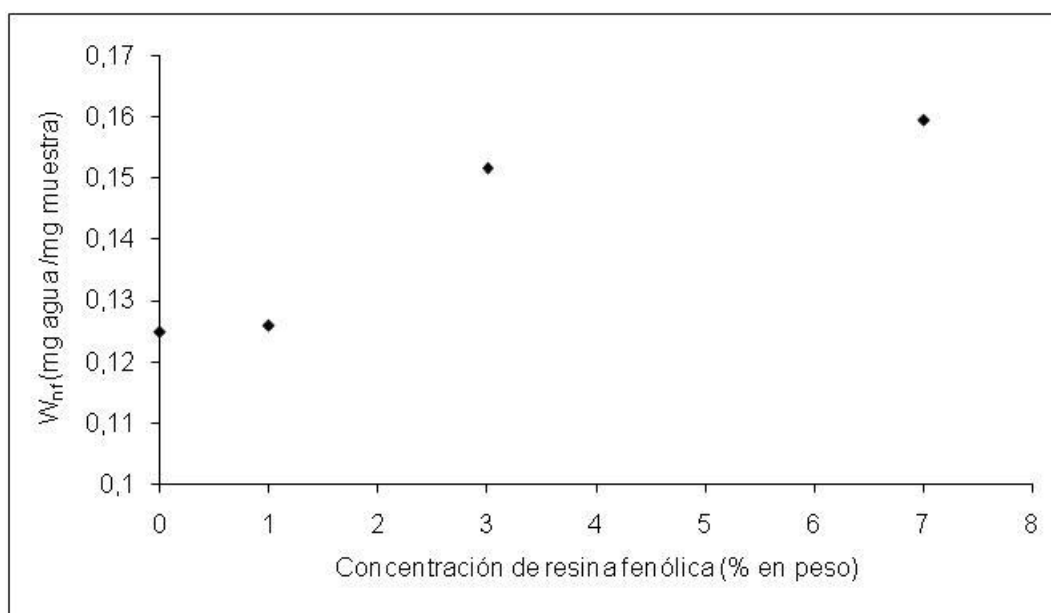


Figura 11. Agua enlazada contenida en el NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica.

Con los resultados obtenidos hasta el momento se ha establecido que el mecanismo para mejorar la estabilidad dimensional del NBC es la interacción que existe entre la resina fenólica y el NBC a través de enlaces de hidrógeno y que bloquean de manera parcial los sitios activos que en un momento dado interaccionarían con el agua provocando una inestabilidad dimensional. Otra manera de comprobar lo dicho anteriormente es estudiando los sitios activos del NBC. El número de sitios

activos en el NBC (sitios disponibles para la interacción con el agua) puede modificarse cuando se incorpora en el sistema un segundo componente que sea capaz de interaccionar a su vez con dichos sitios; para comprobar esto se realizó un análisis de FTIR en el que se pudo monitorear el cambio en la intensidad de la banda de absorción infrarroja del grupo CONH del NBC; este grupo presenta dos bandas de absorción características que dependen de si el grupo está enlazado o no mediante enlaces de hidrógeno. En el caso de presentarse interacciones entre el NBC y la resina fenólica, cuando no está presente el agua, las bandas de absorción características del grupo CONH del NBC se verán modificadas; para esto, se realizó un análisis de FTIR de los NBC reforzados completamente secos y se siguió la variación de las bandas antes mencionadas. Los resultados que se obtuvieron corroboraron la teoría anterior y se presentaron en un artículo anterior [8].

Los cambios en los parámetros de absorción y transporte de agua determinados en los sistemas NBC y NBC-resina fenólica indican cambios en la movilidad molecular, los cuales se asocian a diferencias morfológicas en los sistemas estudiados. Dichos cambios son principalmente variaciones en el grado de cristalinidad provocadas por las interacciones específicas (enlaces de hidrógeno) entre el NBC y la resina fenólica y la presencia misma de la resina fenólica cuyas características estructurales son muy diferentes a las del NBC. Los resultados sugieren que durante el proceso de absorción una fracción de agua interactúa exclusivamente con la resina fenólica. Esto conduce a una absorción de una mayor cantidad de agua que se explica de manera razonable asumiendo la formación de aglomerados de agua en las cavidades que contiene la resina fenólica en su estructura.

Tabla 3. Variación de N_c con la humedad relativa para el NBC y los copolímeros reforzados (20°C).

Muestra	HR			
	70%	80%	90%	100%
	N_c			
NBC	1,5	1,6	1,8	1,9
NBC-1	1,7	1,8	2,0	2,2
NBC-3	1,8	2,0	2,3	2,5
NBC-7	1,6	1,8	2,0	2,2

Por otro lado, se calculó el número promedio de moléculas de agua que forman un aglomerado utilizando la ecuación (3). Se observó que dicho número aumenta a medida que se incrementa la humedad relativa, variando de 1,5 a 1,9 de 70 a 100% de HR para el NBC y de 1,6 a 2,2 para el NBC-7 (Tabla 3), respectivamente, además se observa que en general los aglomerados de agua son de mayor tamaño en los sistemas reforzados con resina fenólica, lo que puede estar

relacionado directamente con la disponibilidad de espacio alrededor de cada sitio activo, este espacio puede ser el espacio de las cavidades de la resina fenólica o el volumen libre que se genera cuando la fase amorfa aumenta por la presencia de resina fenólica.

Durante la presente investigación se realizó un estudio semi-empírico, ajustando las isothermas de absorción de agua a modelos matemáticos establecidos para diferentes sistemas polímero-agua; este estudio sirvió para modelar los datos experimentales y el mecanismo de absorción de agua propuesto. Aplicando la ecuación (5) a los resultados obtenidos en la presente investigación, y considerando que los experimentos se realizaron en humedades relativas superiores al 60%, se obtuvieron las constantes A y B. Posteriormente se calcularon los puntos teóricos para modelar las isothermas de absorción de agua experimentales. Las constantes A y B para el NBC y la serie de copolímeros reforzados se condensan en la Tabla 4. Las Figuras 12 a 15 muestran la variación en el contenido de agua en el material respecto a la actividad de la misma a 30°C. En las Figuras se observa un buen ajuste de los puntos obtenidos experimentalmente con los puntos calculados teóricamente utilizando la ecuación respectiva. El buen ajuste de los puntos experimentales a la línea de tendencia de los puntos teóricos indica que las ecuaciones encontradas pueden utilizarse para predecir satisfactoriamente la concentración de agua que se obtendrá al exponer el NBC y los copolímeros de NBC con resina fenólica a determinadas condiciones de humedad relativa y temperatura.

Tabla 4. Constantes A y B utilizadas para predecir el contenido de agua en el sistema NBC y el sistema NBC-resina fenólica.

<i>Muestra</i>	<i>A</i>	<i>B</i>
NBC	9,58	1,6339
NBC-1	12,01	1,1767
NBC-3	12,99	2,0698
NBC-7	14,60	1,8992

En las Figuras 12 a 15, el punto representado correspondiente a 1 en la actividad del agua, es teórico, ya que en condiciones experimentales es difícil alcanzar estos niveles de humedad relativa, sin embargo, se puede predecir satisfactoriamente la cantidad de agua que las muestras alcanzarían si se encontraran en estas condiciones utilizando la ecuación y las constantes A y B. El punto correspondiente 0,60 en la actividad del agua también es teórico, ya que los experimentos se llevaron a cabo en humedades relativas superiores al 60%, aquí también se observa que dicho punto está dentro de la tendencia de los puntos experimentales.

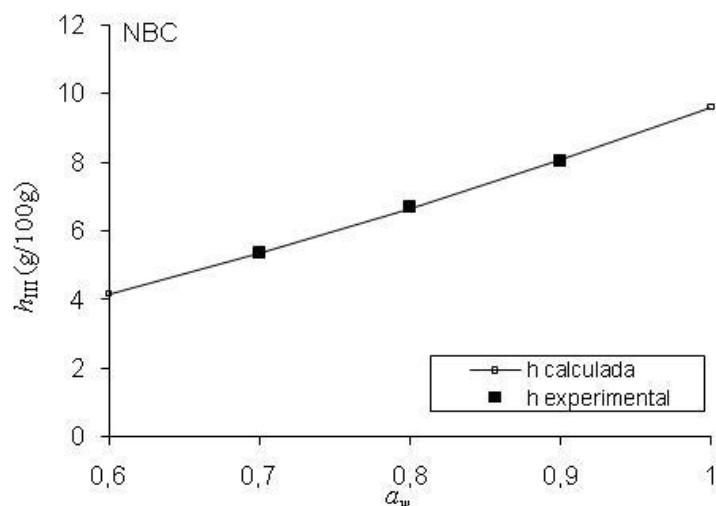


Figura 12. Variación en el contenido de agua en el NBC con la actividad del agua a 30°C, utilizando el modelo propuesto por Asbi [13].

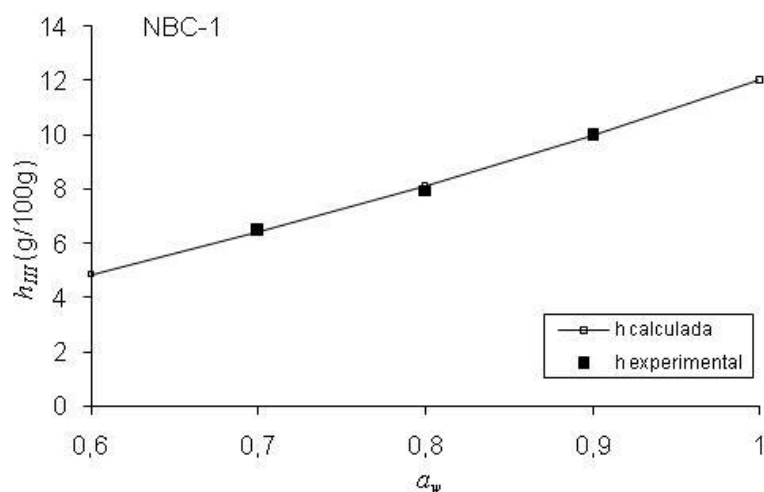


Figura 13. Variación en el contenido de agua en el NBC-1 con la actividad del agua a 30°C, utilizando el modelo propuesto por Asbi [13].

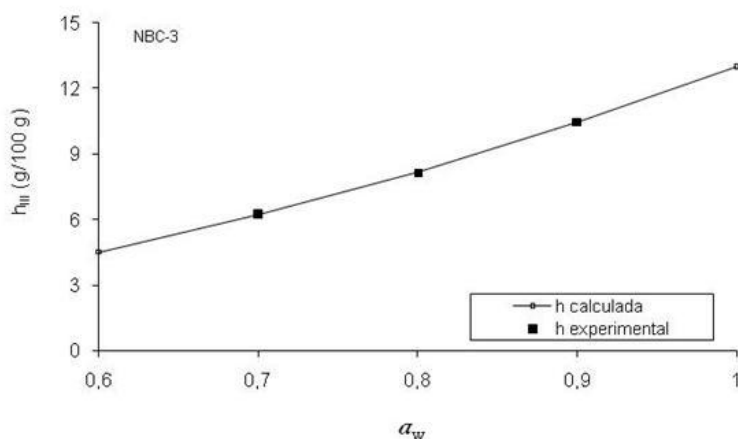


Figura 14. Variación en el contenido de agua en el NBC-3 con la actividad del agua a 30°C, utilizando el modelo propuesto por Asbi [13].

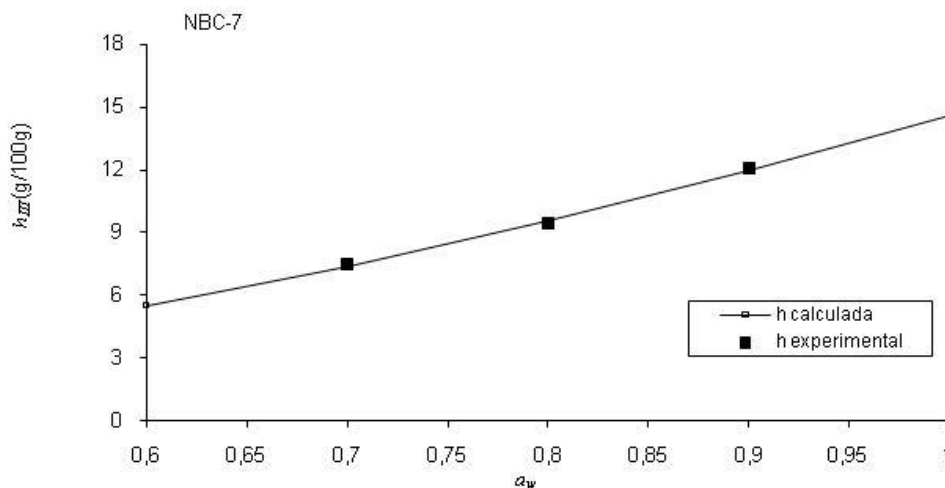


Figura 15. Variación en el contenido de agua en el NBC-7 con la actividad del agua a 30°C, utilizando el modelo propuesto por Asbi [13].

4. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio sistemático de absorción y difusión de agua en el NBC y la serie de copolímeros de NBC reforzados con resina fenólica, en el que se observaron diferencias en las propiedades de absorción de agua en los materiales al variar la concentración de resina fenólica en los mismos. También se observó que los parámetros determinados a partir de las isothermas de absorción de agua de los materiales compuestos presentan un comportamiento diferente cuando esta presente la resina fenólica; estas diferencias indican cambios en la movilidad molecular asociados a diferencias morfológicas en los sistemas; tales diferencias son principalmente variaciones en el grado de cristalinidad provocadas por las interacciones específicas (enlaces de hidrógeno) entre el NBC y la resina fenólica y la presencia misma de la resina fenólica cuyas características estructurales difieren a las del NBC.

Entre los parámetros que se vieron afectados por la presencia de reforzante fue la cantidad de agua enlazada en el sistema, la cual se incrementa al aumentar la concentración de resina en el material compuesto. Los resultados sugieren que durante el proceso de absorción una fracción de agua interactúa exclusivamente con la resina fenólica. Esto conduce a una absorción de una mayor cantidad de agua que se explica de manera razonable asumiendo la formación de aglomerados de agua principalmente en las cavidades que contiene la resina fenólica en su estructura. Cabe mencionar que tanto el agua que interacciona con los sitios activos de la resina fenólica, como la que forma aglomerados dentro de las cavidades de la misma, no contribuye al hinchamiento de la matriz polimérica, aunque la cantidad de agua dentro del NBC reforzado sea mayor.

El estudio teórico realizado mostró que los datos experimentales de absorción y difusión de agua calculados en el intervalo de humedad relativa de 70 a 90% en el NBC y la serie de NBC

reforzados con resina fenólica, se ajustan adecuadamente a los modelos matemáticos propuestos en la literatura [13, 14] y se puede predecir la absorción de agua de estos materiales en un intervalo mas amplio de HR. Este estudio también se puede utilizar para confirmar el mecanismo de interacción entre el NBC y la resina fenólica que ayuda a mejorar la estabilidad dimensional del NBC reforzado.

Finalmente, es importante mencionar que no existe en la literatura ningún estudio sistemático sobre la absorción y difusión de agua en materiales compuestos de NBC-resina fenólica, los cuales son de naturaleza compleja, por lo que el presente estudio constituye una primera aproximación sobre este fenómeno en materiales de alto interés industrial (para uso automotriz) como lo es el NBC.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Sichina WJ, Bizet A “*Determination of the effects of moisture on nylon*” en proceedings del 52th Annual SPE Technical Conference (ANTEC), San Francisco California, 1994: Society of Plastics Engineering, 1994, p. 2146-2150.
- [2] Krevelen van DW, Hoftyzer PJ “*Properties of polymers-correlations with chemical structures*”. Elsevier: Amsterdam, Londres, 1976
- [3] Laredo E, Hernández MC, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2879 (1997)
- [4] Hernández, RJ, Gavara R, *J. Polym. Sci.: Part:B*, **32**, 2367 (1994)
- [5] Seo J, Lee A, Lee C, Han H, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 8, 1315 (2000)
- [6] Horstmann M, Urbani M, Veeman WS, *Macromolecules*, **36**, 6797 (2003)
- [7] Sarkweather HW, *J. Polym. Sci. Phys.*, **23**, 537 (1985)
- [8] Estrada A, Navarro D, *Macromolecular Material and Engineering*, **289(10)**, 933 (2004)
- [9] Zimm BH, Lundberg JL, *J. Phys. Chem.*, **6**, 425 (1965)
- [10] Brown GL “*Water in polymers*”, ACS, Symposium. Series; Kresta JE (editor), Am. Chem. Soc., Washington D.C. 441 (1980)
- [11] Flory PJ “*Principles of Polymer Chemistry*”. Cornell University Press, Ithaca, Nueva York, (1953)
- [12] Seo J, Lee A, Lee C y Han H, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76(8)**, 1315 (2000)
- [13] Asbi BA, Baianu C, *J. Agric. Food Chem.*, **34**, 494 (1986)
- [14] Schuchmann H, Roy I, Peleg M, *J. Food Science*, **55**, 759 (1990)
- [15] Hatakeyama T, Yamauchi A, Hatakeyama H, *Eur. Polym. J.*, **20**, 61 (1984)
- [16] Berhold J, Desbrieres J, Rinuado M, Salén L, *Polymer*, **35**, 26 (1994)
- [17] Chang MJ, Myerson AS, Kwei T K, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66(2)**, 279 (1997)
- [18] Kahna K. *J. Polym. Sci. Part B*, **35**, 2219 (1997)
- [19] Snider OE en “*Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers*”. Bikales NM, Conrad J (editores), Wiley Nueva York, **10**, 347 (1960)
- [20] Lim LT, Britt IJ, Tung MA, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71(2)**, 197 (1999)
- [21] Chatzi EG, Ishida H, Koenig JL, *Appl. Spectroscopy*, **6**, 847 (1986)