

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

EXISTENCIA DE MÚLTIPLES RELAJACIONES SEGMENTALES EN HOMOPOLÍMEROS, POLIMEZCLAS Y COPOLÍMEROS DE BLOQUES

E. Laredo^{1*}, D. Newman¹, A. Bello¹, M. Grimau²

1) Departamento de Física, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela
Correo electrónico: elaredo@usb.ve

2) Departamento de Ciencia de los Materiales, Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela

1. INTRODUCCIÓN

En los polímeros existen varios tipos de movilidades que se pueden clasificar en dos grandes grupos, las movilidades locales y las movilidades segmentales o cooperativas. Estas últimas están asociadas a las transiciones vítreas que ocurren en el material. Las técnicas dieléctricas como las corrientes de depolarización termoestimuladas, TSDC, y la espectroscopia dieléctrica de banda ancha, BBDS, que sondan el movimiento de los segmentos polares de las cadenas a la escala del nanómetro, son indicadas para el estudio de estas movilidades ya que la fusión de los cristales sólo resulta en un aumento del número de entes polarizables pero generalmente no se observan cambios en la dinámica molecular. La existencia de fluctuaciones dinámicas en el material ha sido evidenciada debido a la aplicación de técnicas muy precisas y cada vez a escalas más reducidas. Esto ha permitido medir relajaciones dieléctricas en materiales polares que muestran la existencia de estas fluctuaciones de concentración en mezclas miscibles como policarbonato/poli(ϵ -caprolactona) [1], PC/PCL, poli(estireno-co-anhídrido maléico)/poli(ϵ -caprolactona) [2], PSMA/PCL, en copolímeros de bloques poli(L lactida-*b*-poli(ϵ -caprolactona)), PLLA-*b*-PCL, [3] en los cuales se han observado dos movilidades segmentales para todas las concentraciones. También, homopolímeros como la poliamida-6, PA-6, húmeda y seca [4], los polímeros en peine con cadenas laterales largas como los poli-*n* alquil aspartatos [5], PnAALA, presentaron más de una transición vítrea y el origen de esta multiplicidad es muy distinto al caso de las fluctuaciones de concentración de mezclas y copolímeros. En este último caso estos materiales forman nanodominios autoensamblados en los cuales vamos a encontrar dinámicas muy similares a las del polietileno puro.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Todos los materiales fueron exhaustivamente caracterizados por técnicas calorimétricas, espectroscópicas y ópticas y los resultados de estos estudios aparecen en trabajos previos [1- 5]

La técnica de TSDC permite registrar la corriente de depolarización que se produce cuando una muestra es polarizada por un campo eléctrico externo a una temperatura T_p . Esta polarización se congela templando la muestra hasta la temperatura de 80 K, temperatura a la cual se apaga el campo eléctrico ya que los tiempos de relajación a esta temperatura son muy largos. Al calentar la muestra según un protocolo muy preciso se registran los picos de densidad de corriente que reflejan la vuelta al equilibrio, orientación al azar de los entes dipolares.

En los experimentos de BBDS se registran isothermas de la parte real, $\epsilon'(\omega)$, y de la parte imaginaria, $\epsilon''(\omega)$, de la constante dieléctrica para una banda ancha de frecuencias, $10^{-2} = \omega = 3 \times 10^6$ Hz. Así se dispone de isocronas e isothermas para el análisis computacional que se realiza ajustando una distribución simétrica de tiempos de relajación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1a se presentan los resultados de TSDC para mezclas extruídas de PSMA/PCL cuyos espectros de difracción de rayos X se presentan en la Figura 1b. Por DSC estas mezclas resultaron ser miscibles al registrarse una sola T_g intermedia entre las T_{gA} y T_{gB} de los homopolímeros [2]. Es fácil observar en la Figura 1a que en este caso se registran dos relajaciones a alta temperatura cuya posición va barriendo el intervalo entre las T_g 's de los homopolímeros.

En el caso de los copolímeros en bloque débilmente segregados como el PLLA-*b*-PCL, en los cuales ambos componentes son cristalizables, la situación es distinta ya que la PCL presenta un pico de relajación correspondiente a la PCL pura para todo el intervalo de composición como se puede ver en la Figura 2. Esto podría ser indicativo de una inmiscibilidad de las fases amorfas que no está de acuerdo con estudios calorimétricos realizados sobre esas muestras. Sin embargo el pico correspondiente a la fase amorfa de la

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

PLLA se traslada hacia bajas temperaturas de acuerdo al modelo de autoconcentraciones para mezclas miscibles.

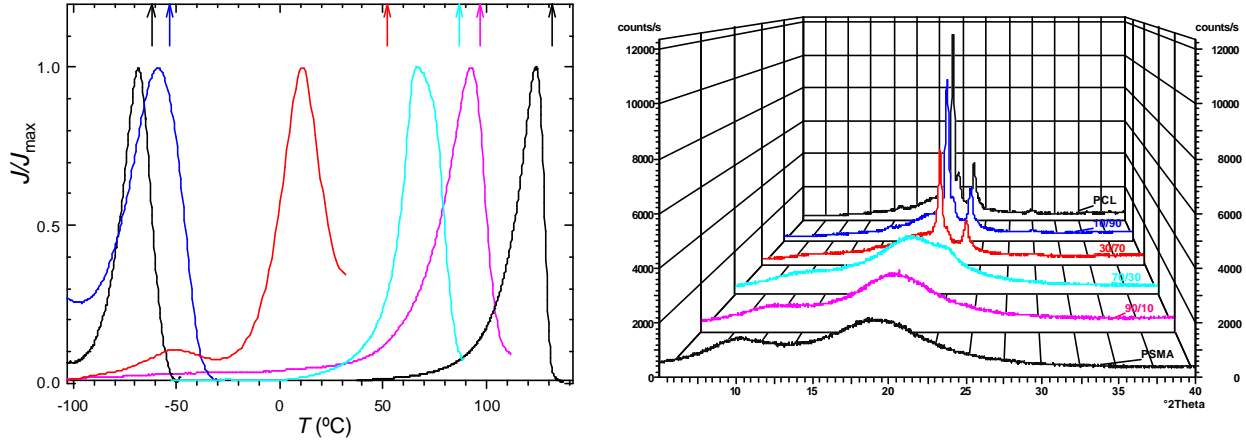


Figura 1. PSMA/PCL: a) Espectros de TSDC. (b) Espectros de difracción de rayos X (Cu K α)[2].

Estas observaciones se explicaron cuantitativamente tanto para las mezclas PC/PCL [1], como para PSMA/PCL [2] y para los copolímeros usando el modelo de las autoconcentraciones propuesto por Lodge y McLeish [6] que cuantifica el efecto de la conectividad de las cadenas moleculares que hacen que el entorno de A pueda ser distinto del de B y a su vez difiera de la concentración nominal de la mezcla. Se ajustaron los valores de auto-concentración para los componentes y se logró un buen acuerdo con los resultados del modelo.

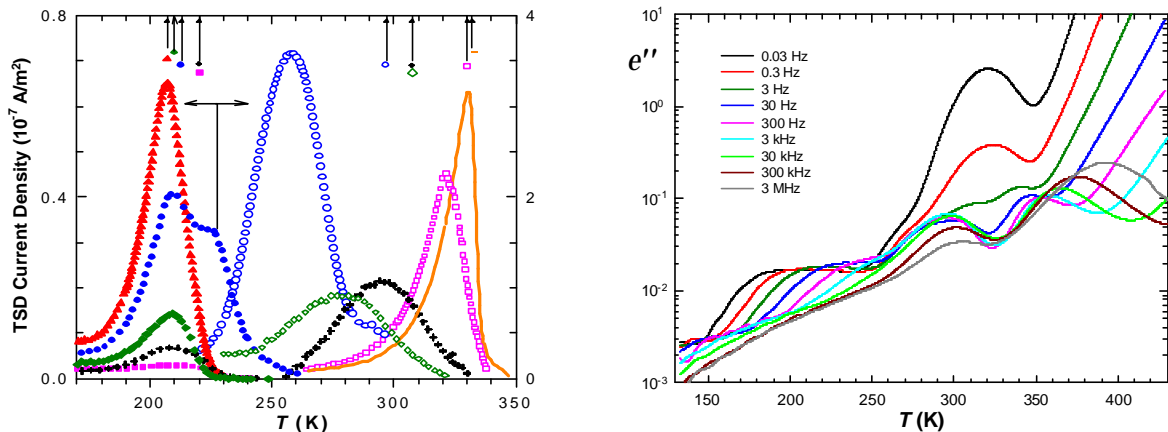


Figura 2. Espectros de TSDC de PLLA-b-PCL [3]. Figura 3. Pérdidas dieléctricas para la PA-6 [5].

En el caso de la PA-6 las dos relajaciones segmentales observadas por BBDS (véase la Figura 3), corresponden a la interacción con el agua absorbida en el material que originan dos tipos de movilidades moleculares una más rápida debida al efecto plastificante del agua

XII Coloquio Venezolano de Polímeros, Universidad de Oriente, Cumana 2007

y la otra que se origina a medida que el material se seca y se rigidiza [5].

Los PnAALAS con cadenas laterales con diez o más carbonos fueron estudiados por BBDS y se observaron dos dinámicas cooperativas a alta temperatura y /o baja frecuencia [4]. En este caso las dos transiciones corresponden a la relajación de las cadenas parafínicas parcialmente cristalizadas, y la segunda a un movimiento de las hélices rígidas que forman la cadena principal y que van a incurrir en un movimiento de palillo en un medio viscoso formado por la fusión previa de las cadenas alquílicas.

Agradecimientos. En este trabajo se compilaron los resultados de relajaciones dieléctricas realizados en el grupo FIMAC. Estos materiales fueron ampliamente estudiados con otras técnicas y para ello se contó con la valiosa colaboración y experiencia de los Profesores A. Müller, V. Bálsamo, del Departamento de Ciencia de los Materiales de la USB, F. López-Carrasquero del Departamento de Química de la Universidad de Los Andes, de los tesisistas N. Prutsky, J.C. Zamora, V. Castillo, L. Gouveia, F. Sánchez y L. Herrera. Los copolímeros PLLA-*b*-PCL fueron sintetizados por Ph. Dubois en la Universidad de Mons-Hainault en Bélgica. El apoyo financiero de FONACIT se agradece (F-2005-000284, G-2005-000776).

BIBLIOGRAFÍA

1. Herrera D, Zamora JC, Bello A, Grimau M, Laredo E, Müller A, Lodge TP, *Macromolecules*, **38**, 5109 (2005)
2. Balsamo V, Newman D, Gouveia LM, Herrera L, Gimau M, Laredo E, *Polymer*, **47**, 5810 (2006)
3. Laredo E, Prutsky N, Bello A, Grimau M, Castillo RV, Müller A, Dubois Ph, *Eur. Phys. J. E*, **23**, 295 (2007)
4. Laredo E, Grimau M, Sanchez F, Bello A, *Macromolecules*, **36**, 9840 (2003)
5. Grimau M, Laredo E, Sanchez F, Lopez-Carrasquero F, Baez, ME, Bello A, *Eur.Phys. J. E*, **15**, 383 (2004)
6. Lodge TP, Mc Leish TCB, *Macromolecules*, **33**, 5278 (2000)