

# LIKIDO-LIKIDO TRANTSIZIOAK

## poliestireno/dioktil ftalato

### SISTEMAN

M.MARTINEZ, M.E.MUÑOZ eta A.SANTAMARIA  
Erreoloji Laborategia, Kimika Fakultatea  
EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATEA  
PK. 1072 - DONOSTIA

SUMMARY: The existence of liquid state transitions,  $T_{\ell\ell}$  and  $T'_{\ell\ell}$  above the glass transition temperature,  $T_g$ , in amorphous polymers is subject of many investigations involving numerous types of physical data.

Nevertheless, in polymer solutions there have been very few evidences of  $T > T_g$  relaxations.

In this paper we present data of zero shear (newtonian) viscosity  $\eta_0$  for PS (polystyrene) / DOP (Di-octyl Phthalate) system, obtained at different temperatures in a couette flow viscometer.

It is seen that transitions occur at approximately  $1,75 T_g$  which is not in agreement with the relation  $T_{\ell\ell} = 1,2 T_g$  given in literature for PS melts.

We discuss this result on the basis of intramolecular  $T'_{\ell\ell}$  transition lying about  $50^\circ$  above  $T_{\ell\ell}$ .

**datu experimentalen tratamendua.zenbakizko azterketa**

Dicktil ftalatotan egindako PS-zko disoluzio kontzentratuetan ematen diren  $T_g$ -tik gorako

trantsizioen estudio zehaztatua egiteko asmoz, I.taulan azaltzen diren lagin eta kontzentrazioekin lan egin zen.

I.TAULA			
Lagin bakoitzerako erabilitako kontzentrazio-mailak			
Lagina	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_n$	Kontzentrazioak(% pisutan)
STYRON-634	290000	130000	20 - 25 - 30 - 35 - 40 - 45
PS-1	760000	440000	10 - 15 - 20 - 25 - 30
PS-3	470000	295000	20 - 25 - 30 - 35 - 40
PS-4	230000	140000	20 - 25 - 30 - 35 - 40
PS-5	180000	95000	20 - 25 - 30 - 35 - 40

Biratze-biskosimetroan disoluzio desberdinek eman zuten joko kera erreologikotik ateratako datuak, gradiente zeroko biskositatearen logaritmoa  $-\log \eta_0$ , temperatura absolutuaren inbertsoaren aurrean irudikatuz aztertu ziren.

Trantsizio-temperatura baten existentziaren frogantza bi parametro horien arteko menpekotasun linealean desjarraitasun bat agertzen zelako lortu zen. Esandako menpekotasun lineal horiek Arrhenius-motako lege bat jarraitzen du:

$$\eta_0 = A e^{\Delta H_a / R \cdot T} \quad (1)$$

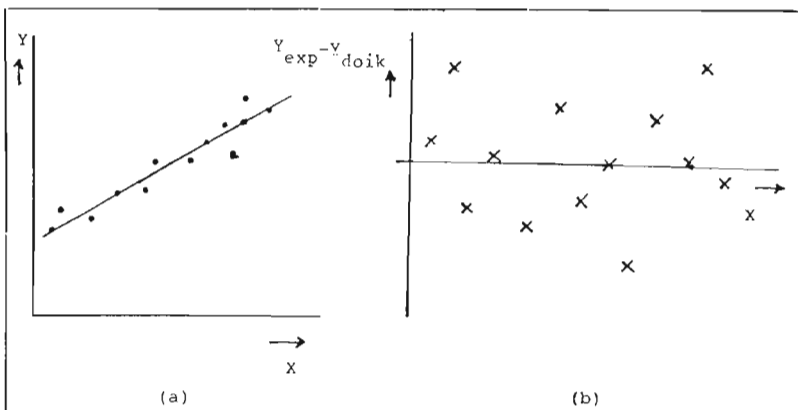
$\Delta H_a$  fluxu liskatswaren itxurazko aktibazio-entalpia edota  $\log \eta_0$  vs.  $1/T$  irudikapenaren maila delarik.

$T_g$ -tik gorako trantsizioak demonstratu nahian,  $\log \eta_0$  vs.  $1/T$  datu erreologikoei ematen zaien tratamenduaren inguruan sortu zen eztabaida dela eta, datuei karratu txikiaren erregresio linealezko azterketa aplikatu zitzaizen, interpretazio okerrak ekiditzeko (1), (2).

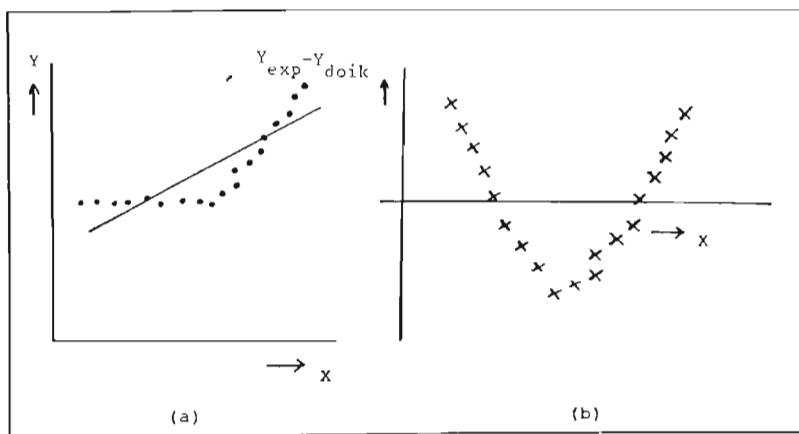
Funtsean eztabaidatzen dena zera da: datu experimentalen dokuntza nola egin behar den, hau da, noiz funtzio bakar batera (le-

erro zuzen bat soilki), noiz bi lerro zuzenetara. Problema hau analitikoki aztertzeko, lehenik puntu guztiak lerro zuzen bate-tara doitzen dira karratu txi-kienen prozedura erabiliz. Doi-kuntza hau bi zuzenetarakoa baino hobea izango balitz, or-duan puntu experimentalen desbi-dazioek karratu txikiaren bidez

kalkulatutako balioekiko,  $Y_{exp} - Y_{doik}$ , edonolako banaketa bat jarraituko lukete; aldira, aldira-tzizko kasuan,  $Y_{exp} - Y_{doik}$  des-bidazioak ordenatuak izango li-rateke. Bi kasu hauek 1 eta 2 iru-dietan ikus daitezke, hurrenez-hu-rren.



1. Irudia



2. Irudia

Trantsizio-tenperatura, puntuen doikuntzaz lorturiko bi zuzenen arteko ebakiguneak ematen du. Bi zuzen horietariko bakoitzari aktibazio-energia bat dagokio. Aktibazio-energia hauek handiagoak dira trantsizio-tenperaturara heldu baino lehenago, tenperatura hori gainditu ondoren baino.

PS-3 frakzioaren 30%-kontzentrazioarako datuen azterketari dagozkion erresultatuak II. taulan erakusten dira. Orobat, datu hauen azterketa,  $\log \eta_0$  vs.  $10^3/T$  irudikapenaren bidez, 3. irudian ikus daiteke.

II TAULA

Log  $\eta_0$  vs.  $10^3/T$  irudikapenaren datuak. Trantsizioaren frogantza

$$\text{Log } \eta_0 = A + B \cdot 10^3 \cdot T^{-1}$$

Lerroa	A	B	Korrelaz koefiz.	H <sub>a</sub> (kcal/mol)	Trantsiz
A - A'	-9,33	4,62	0,0984	21,3	49,0°C
B - B'	-3,11	2,62	0,9992	12,0	
B - A'	-5,94	3,55	0,9901	16,3	

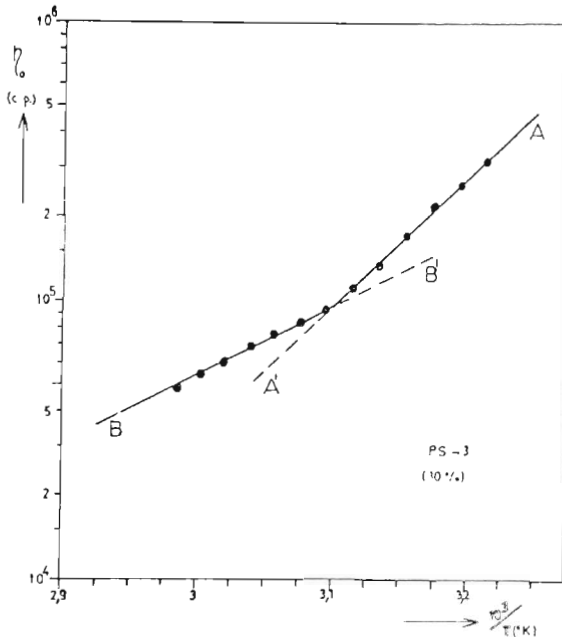
\*: Puntu guztien doikuntza zuzen batotara

Erregresio linealezko azterketarekin jarraituz, kontutan hartuz zen desbidazioa, ez zen izan lehenago aipaturikoa,  $y_{exp} - y_{doik}$ , ondoko hau baizik: RES./S.E.:RES. dagoeneko ezaquna den desbidazioa da eta S.E. errore standarda. Errore standard hau honako era honetan definitzen da:

$$S.E. = \sqrt{\frac{\sum [(\log \eta_0)_{exp} - (\log \eta_0)_{doik}]^2}{N}}$$

$$= \sqrt{\frac{\sum (RES.)^2}{N}} \quad (2)$$

Non N, puntu-kopurua bait da. RES./S.E. erlazioaren balioa puntu guztietarako kalkulatu izan zen.



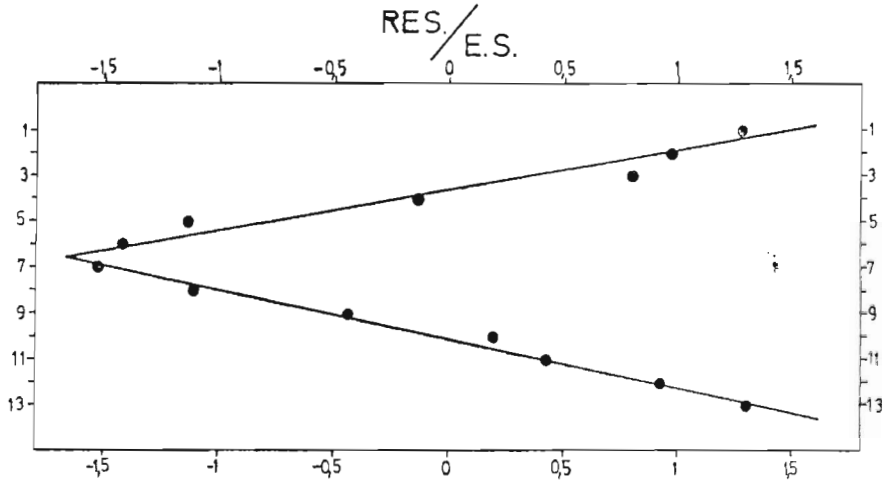
3. Irudia:  $\log \eta_0$  vs.  $10^3/T$  irudikapena. Trantsizioaren frogantza  
PS-3 frakzioa, C = 30%

4. irudian RES./S.E.' erlazioaren azterketa egiten da. Bertan ateratako irudia, punta zero baliotik urrundua duen gezi-burua da, eta hau oso gauza adierazgarria da, zeren demostratzen bait digu bi zuzen-tan egindako puntuen doikuntza, batean 6 eta 7 bestean, egokiagoa dela puntu guztien doikuntza zuzen bakar batean egitea baino.

### $T_{II}'$ trantsizioa emaitzak eta eztabaida

Biratze-biskosimetriaz lagin desberdinen biskositate newton-darrak lortu izan zirenean eta zenbakizko azterketa aplikatu zitzaizkionean, kontzentrazio bakoitzarako trantsizioaren balioa erdie tsi zen. Aurkitutako trantsizioaren eta  $T'_{11}$ -ren arteko identifikazioa zergatik egin den, aurrerabaino.

go justifikatuko da. Eranskinean guztiak zehazten dira. trantsizioei dagozkien emaitza



4. Irudia:  $\eta_0$  vs.  $1/T$  datuen zenbakizko azterketa  
PS-3, C = 30%

### $T_{II}/T_g$ erlazioa

Erlazio honen balioak, hasierako STYRON-634-zko disoluzioei dagozkienak hain zuzen, eranskineko 1. taulan aurkezten dira. PS/DOP sistemaren disoluzio desberdinen  $T_g$ -ak, Mendelson-ek (3) bolumen askearen gehigarritasunean oinarriturik eman zuen adierazpen teorikoaz kalkulatu ziren; Bueche-ren oharpenari jarraituz Mendelson-en adierazpena honelaxe geratzen da:

$$T_g = \frac{[a_p v_p T_{gp} + a_d(1-v_p) T_{gd}]}{[a_p v_p + a_d(1-v_p)]} \quad (3)$$

Non  $T_a$ ,  $T_{gp}$  eta  $T_{gd}$  hurrenez-hurren disoluzioaren, polimero hutsaren eta disolbatzaile hutsaren heirazko trantsizioen tenperaturak bait dira;  $v_p$ , polimeroaren bolumen-frakzioa da eta  $a_p$  eta  $a_d$ , bestalde, heirazko eta likido egoeretako zabalkuntza bolumentrikoaren koefizienteen arteko diferentziak dira polimero eta disolbatzailearentzat hurrenez-hurren.

$$a_p = a_{pl} - a_{pg} \quad (4)$$

PS/DOP sistemarentzat azpi-ko balio hurbilduak erabili dira:

$$T_{gp} = 100^{\circ}\text{C} = 373^{\circ}\text{K}$$

$$a_p = 4 \cdot 10^{-4} \quad (5)$$

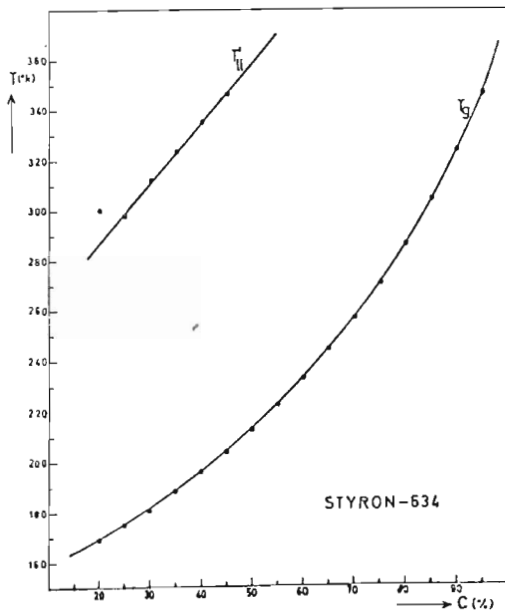
$$T_{gd} = 149^{\circ}\text{K} (*)$$

$$a_d = 10^{-3} \quad (6)$$

(3) ekuazioa, Ferry-ren ekuazioarekin konparatuz, elkarrekin

tzak adierazten dituen gai baten gatik ez ezik berdina izango litzateke.

5. irudian  $T'_{11}$  eta  $T_g$  biak batera irudikatzen dira kontzentrazioaren aurrean STYRON-634 laginentzat.  $T'_{11}$  eta  $T_g$ -ren arteko erlazioaren balioak 1,70 eta 1,72 artean ibiltzen dira.  $C = 20\%$ -arena salbu. Azken kontzentrazio honentzat lortu den  $T'_{11}$  trantsizioaren balioa anormalki altua da, aipaturiko irudian ikusten den bezalazuzen.



5. Irudia: STYRON-634/DOP laginetarako  $T'_{11}$  eta  $T_g$ -ren menpekotasuna kontzentrazioarekiko.

(\*) Balio hau molekula asimetrikoentzako adierazpen orokorraz kalkulatu da:

$$T_g = 2/3 T_m ; T_{m,DOP} = -50^{\circ}\text{C} = 223^{\circ}\text{K}$$

## **pisu molekularren eragina $T'_{11}$ -n**

Kontzentrazio jakin bateko frakzio desberdinen  $T'_{11}$ -ren balioak elkarrekin konparatuz laginaren pisu molekularra handitu ala,  $T'_{11}$ -ren balioak ere handitu egiten direla ikusten da. Honek  $T'_{11}$ -ren pisu molekularra rekiko independentziaz esandakoa kontraesaten du. Ikus 3. irudia, 9. erreferentzian.

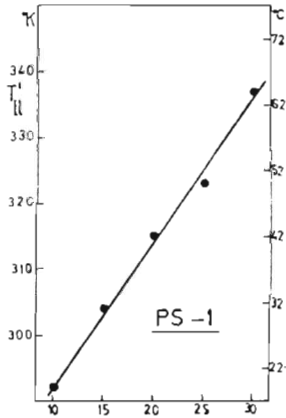
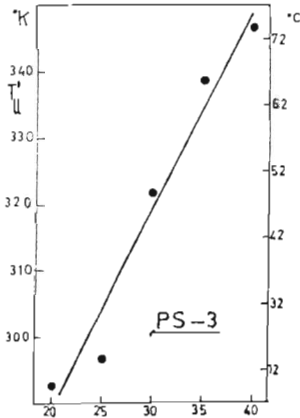
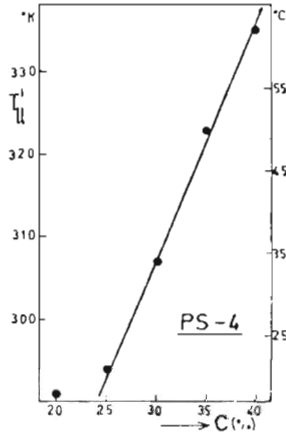
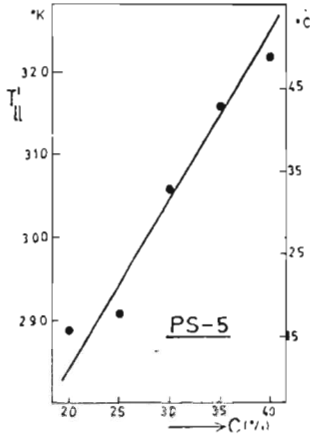
Kontzentrazioa 100%-era extrapolatzean,  $T'_{11}$ -ren pisu molekularraren dependentsia ere berdintsua dela egiaztatzen da, hau kontzentrazioaren berrakortze osoan aldaketa lineala betetzen dela suposatuz. Ikus 6. irudia. Hala ere  $T'_{11}$  trantsizioa aurkituberrira izan denez gero eta orain arte arlo honetan jasotako esperientzia urria dela eta, batez ere fluxu liskatsu batera eramaten duten neurketa dinamikoan alorrean, (adibidez biratze-biskosimetriak), guzti honengatik, oraindik trantsizio honetaz ondorio definitiboak ateratzeko leisterregi dela pentsatzen dugu.

Areago oraindik, disoluzio polimerikoetan  $T'_{11}$ -ri buruz eza gutzen den estudio bakarrean,

Colborne-k (7) egindakoa eta geroago Boyer-ek (8)  $T'_{11}$ -rekin bereganatu zuena, Colborne berak lan horretan tenperaturaren gehitze bat nabaritzen du pisu molekularra handitzen den neurrian. Beraz, pisu molekularraren  $T'_{11}$ -ren joanaren buruzko azalpen kualitatiboak ez dira batere erabatekoak. Etorkizunean egindako ikerketek argitu beharko dituzte puntu ilun hauek.

$T'_{11}$ -rekin gertatzen den bezala hemen ere esan daiteke erabilitako neurribideak eragina izan dezakeela. Adibidez, metodo kuasi-estatikoen, kalorimetria diferentzialak (DSC) esate baterako, ez dute  $T'_{11}$  -  $\bar{M}_n$ -ren eraginik erakusten  $\bar{M}_c$ -ren gaineratik; metodo dinamikoek berriz, fluxu batera eramaten dutenek, biratze-biskosimetriak esate baterako, eragin hori erakusten dute. Ikus 3. irudia, 9. erreferentzian. Jokaera desberdin hau,  $T'_{11}$  trantsizioaren izaera intramolekularra delako gertatzen da eta, orduan, korapilatzeak eragiten dute fluxua.  $T'_{11}$ -ren kasuan, eman zaion interpretazio intramolekularra (ikus 9) kontutan harturik, bideen hasiera batetan, neurribideak ez lukeela eraginik eduki behar esan daiteke.





6. Irudia:  $T_{11}$ -ren menpekotasuna kontzentrazioarekiko

**itxurazko aktibazio-entalpiei buruzko kontsiderazioak**

Itxurazko aktibazio-entalpiak  $\log \eta_0$  vs.  $10^3/T$  irudikapenean

ondoko formula erabiliz kalkulatu ziren

$$\Delta H_a = 2,303.R.\Delta(\log \eta_0)/\Delta(1.000.T^{-1}) \quad (5)$$

R gasen konstantea izanik,  
 $R = 2$ . Kalkulatutako balioak erans-  
kinean ikus daitezke.

Bai trantsiziotik behera eta  
bai trantsiziotik gora ateratzen  
diren aktibazio-entalpien balio  
txikien arrazoiak zera da: lagina  
jadanik likidoa da kontsidera-  
tzen den tenperatura-tartean,  
zeren tarte hau beti  $T_{11}$ -tik  
gora kokatzen bait da; egoera  
honetan Ueberreiter-ek "bene-  
tako likidoa" deitzen duena  
ematen da. Ikus 2. irudia 9 erre-  
ferentzian. Bestalde, trantsizio-  
tik lehenagoko eta geroko akti-  
bazio-entalpien arteko erlazio  
txikiak (ikus eranskina)  $T_{11}$  be-  
raren izaeragatik justifikatzen  
dira. Esana dagoenez,  $T_{11}$  konfor-  
mazio-itxuraldaketatara oztu-  
noak desagertzen direneko konfor-  
mazio-tenperatura da, horregatik  
 $T_{11}$  trantsizio ahul bat da, zer-  
en konformazio-itxuraldaketa hauek  
oso aktibazio-energia baxua be-  
har bait dute. Erlazio honen ba-  
lio gehienak 1,23 eta 1,50 ar-  
tean ibiltzen dira.

### trantsizioa, $T_{11}'$ -rekin identifikatzeko arrazoiak

Alde batetik trantsizio-tenpe-  
raturak altuegiak dira  $T_{11}$ -tzat  
hartuak izan daitezke.  $C = 100\%$ -  
era extrapolatuz ateratzen diren

trantsizioen balioak  $200^\circ\text{C}$ -ren  
inguruan ibiltzen dira frakzio  
quztietarako; hau da,  $40$ -ren bat  
 $^\circ\text{C}$  PS hutsaren  $T_{11}$ -tik gorantz,  
eta hau ados dago Boyer-ek  $T_{11}'$ -  
rentzat aurrez aurre duenarekin.

$T_g$ -rekin erlazioa  $1,7$ -ren in-  
guruan dabil, eta honek ez du ze-  
rikusirik bibliografian aurki-  
tzen diren balioekin:  $T_{11}/T_g \approx 1,2$ .

Aktibazio-entalpiak, bai tran-  
siziotik gorakoa, bai beherakoa,  
eta baita ere bien arteko erlazio-  
aren balioak, hain txikiak dire-  
larik, egokiagoak dira beste tek-  
niken bidez edota beste baldin-  
tzetan aurkitutako  $T_{11}'$ -ren balio-  
ekin  $T_{11}$ -renekin baino.

Azkenik, zilindro ardatzki deta-  
ko gailu batekin (kasu honetan era-  
bilitako tresna) eta mozte fini-  
tuetara egindako neurketetan,  $\eta$ .  
Diskositate newtondarraren datuak  
extrapolazioz lortuz, gerta daite-  
ke aplikatutako mozte-eremuaren-  
gatik  $T_{11}$ -ren agerpenaren kausa,  
diren indar intermolekular ahulak  
apurtzea eta ondorioz,  $T_{11}$  ez litz-  
teke nabaritutako; problema hau ordea  
ez da  $T_{11}'$ -rekin agertzen bere iza-  
era intramolekularragatik.

ERREFERENTZIAK

- 1.- G.D.Patterson,H.E.Bair,A.E.Tonelli J.Polym.Sci.Symp. 54,249(1976)
- 2.- R.F.Boyer, Polym.Eng.Sci., 19,732 (1979)
- 3.- R.A. Mendelson,J.Rheology, 24,765(1980)
- 4.- J.D. Ferry "Viscoelastic Properties of Polymers" Wiley,17.kap.(1980)
- 5.- M.L.Williams,R.F.Landel',J.D.Ferry,J.Am.Chem.Soc., 77,3701(1955)
- 6.- F.Bueche "Physical Properties of Polymers" Interscience,117.orr.(1962)
- 7.- R.S. Colborne J.Macromol.Sci.Phys.B 1,517(1967)
- 8.- R.F. Boyer,Europ.Polym. Jour.,17,661(1981)
- 9.- M.Martinez,A.Santamaria,Elhuyar 7,(4),407(1981)

ERANSKINA:

Azterturiko disoluzioen  $T'_{11}$ -ri dagozkion datuak:  $\log \eta_0$  vs.  $10^3/T$  irudikapene-tatik lortutakoak.

1.TAULA: STYRON-634/DOP							
C (%)	Puntu-kopur.	$T'_{11}$ (°K)	$T_g$ (°k)	$T'_{11}/T_g$	$\Delta H_a$ (Kcal/mol)		(1)/(?)
					$T < T'_{11}$	$T > T'_{11}$	
					(1)	(2)	
20	16	301	169	1,78	19	15	1,27
25	13	298	175	1,70	21	14	1,50
30	20	312	182	1,71	21	16	1,31
35	17	324	189	1,71	20	16	1,25
40	22	336	196	1,71	18	13	1,38
45	17	347	204	1,70	21	15	1,40

2. TAULA : PS-5 / DOP

C (%)	Puntu-kopur.	T <sub>11</sub> ' (°K)	$\frac{\Delta H_a}{T} \text{ (Kcal/mol)}$		(1)/(2)
			T < T <sub>11</sub> ' (1)	T > T <sub>11</sub> ' (2)	
20	10	289	22	15	1,47
25	9	291	19	15	1,27
30	12	306	21	14	1,50
35	14	316	20	15	1,33
40	14	322	21	14	1,50

3. TAULA : PS-4 / DOP

C (%)	Puntu-kopur.	T <sub>11</sub> ' (°K)	$\frac{\Delta H_a}{T} \text{ (Kcal/mol)}$		(1)/(2)
			T < T <sub>11</sub> ' (1)	T > T <sub>11</sub> ' (2)	
20	15	291	19	16	1,10
25	12	294	22	17	1,29
30	10	307	19	13	1,46
35	13	323	19	15	1,27
40	15	334	19	15	1,27

4. TAULA : PS-3 / DOP

C (%)	Puntu-kopur.	T <sub>11</sub> ' (°K)	$\frac{\Delta H_a}{T} \text{ (kcal/mol)}$		(1)/(2)
			T < T <sub>11</sub> ' (1)	T > T <sub>11</sub> ' (2)	
20	12	293	19	14	1,36
25	15	297	20	16	1,25
30	11	322	21	12	1,75
35	15	339	16	13	1,23
40	13	347	16	13	1,23

Elhuyar, g, 1, 1982

5.TAULA : PS-1 / DOP					
C (%)	Puntu- -kopur.	T' <sub>11</sub> (°K)	H <sub>a</sub> (kcal/mol)		(1)/(2)
			T < T' <sub>11</sub> (1)	T > T' <sub>11</sub> (2)	
10	14	292	15	10	1,50
15	16	304	18	11	1,63
20	18	315	16	10	1,60
25	14	323	16	11	1,45
30	12	327	16	13	1,23