

POLIMERO-NAHASTEEN BATERAGA- RRITASUNAREN NEURKETA-BIDEAK

J. NAZABAL eta M. KORTAZAR

KIMIKA-FAKULTATFA

EUSKAL HERRIKO UNIBERTSITATFA

P.K. 1072 - DONOSTIA

SUMMARY: In the last years the importance of polymers blends between the polymers is growing. The mechanical properties of these polymers blends are strongly dependent on their structure, on their compatibility mainly. In this work some of the more widely used methods of polymer compatibility measurement are reviewed briefly.

sarrera

Orain dela urte batzu metalekin gertatu zen bezalaxe gaur egungo material plastiko berrien bilakaera ere ez da konposatu berriak lortzen ahaleqintzen, daioeneko ezagunak diren konposatu

ak nahasten baizik. Metalen kasuan konposatu hauek aleazioak ziren, polimeroen kasuan polimero-nahaste, nahaste edo "blend" deitzen dira, beraiek azken garaiko polimeroen produkzioaren %13a osatzen dutelarik. (1)

Polimero-nahaste hauen propietate mekanikoak beraien konposaketa kimikoaren funtzioa dira noski, baina baita osagai desberdinen elkar bateragarritasunarena ere, hots, nahastearen propietate mekanikoak zeharo desberdinak dira nahastea bateragarria den ala ez denaren araberak. Bateragarritasun edo nahaskortasuna hau da lantxo honetan aztertutako nahi dena, bera neurtzeko bideak aurkeztuz.

polimeroen bateragarritasunaz

Bateragarritasun kimikoa, kimika klasikoan, nahaste molekularra osoa zenean gertatzen zen; hala ere, polimeroen kasuan, definizio honek ez du zentzurik zeren eta molekula hain handiak izateagatik molekula bat bakarrik nahikoa izan daiteke mikroskopioan ikuskorra den fase bat emateko (2). Beraz, makromolekulen kasuan, molekulek eta baita molekulen segmentuek ere elkar nahasturik izan behar dute bateragarriak izateko. Nahaste baten edozein osagai izan dezakeen fase-neurri maximoa eza gutzeko neurketak egin dira bai metodo dinamikoak eta baita ere mikroskopio elektronikoz eta zenbaiten eritziz, polimero

batzuetan $150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ -ekoa da (3).

neurketa-bideak: T_g-aren neurketak

Nahiz eta beste bideak hiru osagaitako disoluzioak, mikroskopioa, e.a. - batzuetan erabiliak izan (2,4), neurketa-bide zehatz eta errazena, T_g (beira-trantsizioaren tenperatura, alegia) tenperaturaren kalkulaketa izango da agian (5).

Zehaztasun handirik behar ez denean, filmeen argitasuna ere erabiltzen da: nahaste onak filme eran daudenean, optikoki argiak eta mekanikoki finkatuak izaten dira, aldiz ez bateragarriak normalki opakoak izaten dira.

Kasu horietan ezik, gainerako kasu guztietan T_g tenperatura kalkulatu ohi da honako baldintzak betetzen baldin badira:

- 1) Osagaien T_g-ak oso berdinak ez izatea.
- 2) Nahasteak, osagai bakoitzaren kantitate minimoa izan behar du.
- 3) Osagaien kristaltasuna oztopoa izan daiteke.

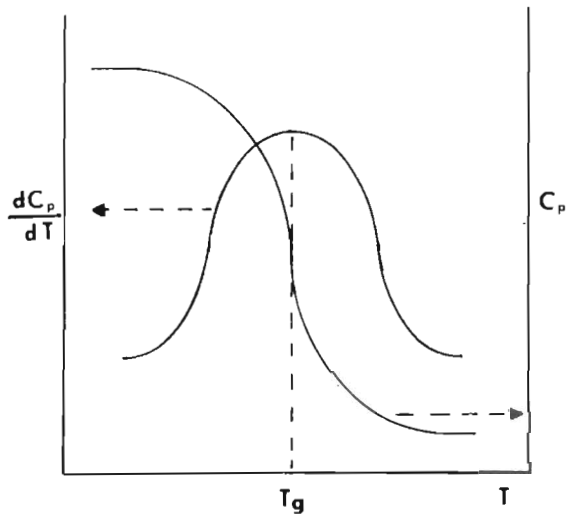
T_g tenperatura kalkulatzeko

baldin badugu, nahastea batera garria denean, bi konposatu^{en} T_g-en arteko T_g bakar berri bat agertzen zaigu. Honek zera esan nahi du -T_g temperatura neurtzeko gure teknikaren mugen barnean- : nahastea homogenoa dela, bere portaera, konposatu bakarra balitz bezala izanik; kasu askotan bi konposatuak beraien zorizko kopolimeroen nahas-mailara irits daitezke(6). Aldiz, bi konposatuak ezbateragarriak direnean, bakoitzak bere T_g temperatura eta trantsizio-tartearen zabalera mantendu egiten ditu.

Elkar nahaskortasuna erdibidekoa denean trantsizio-tartea zabal daiteke, konposizioa nonbait heterogenoa izateagatik, nonbait ere nahaskorra izango delako. Ondoren T_g-a neurtzeko bide garrantzitsuenak aurkeztuko dira:

★ Ekorketazko kalorimetria diferentziala (DSC: differential scanning calorimeter): Gure lagina eta erreferentziakoa, bakoitzak bere bidetik, berotze-abiadura ezagun batez berotzen dira, bien temperatura kontrolatzen den bitartean. Beste aldetik laginaren eta erreferentziaren temperaturak berdinak izan

daitezzen, bi herogailuek potentzia desberdinetan berotu dezakete(7). Jasotzen den potentzi diferentziaren seinalea laginera eta erreferentziara doazen bero-diferentziarekiko proportzionala izango da. Nola erreferentziaren C_p-a konstantea den, bero honek, laginaren C_p-aren aldaketa temperaturarekin emango digu 1. irudia lortuz.



1. Irudia: C_p-aren bidezko T_g-aren kalkulaketa

Beste aldetik, beirazko trantsizioa bigarren mailako pseudo-trantsizio termodinamikoa denez, G energia askearen bigarren deribatua temperatura eta presioare

kiko gogor aldatuko dira, beraz, temperatura aldatzean C_p bero espezifikoa (eta baita k konprimitagarritasun-koefizientea eta α expantsio-koefizientea ere) T_g tenperaturaren gogor aldatuko zaigu:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial S}{\partial T} = \\ &= - \frac{C_p}{T} \end{aligned}$$

Ondorioz T_g -aren kalkulaketa, C_p maximoaz eta baita dC_p/dT irudiaren inflexio-puntuaren bidez ere egin dezakegu 1.irudian agertzen den bezala.

★ Neurketa-bide mekanikoak: Polimeroen propietate mekanikoak, nahastearenak barne izanik, gogor aldatzen zaizkigu T_g temperatura zeharkatzean. Aldatze honetaz baliatzen gara T_g temperatura kalkulatzeko. Bereziki aldatzen diren propietateak hauek dira: Materialaren moduluak eta galera mekanikoak.

● Materialaren moduluak: T_g baino beheragoko tenperaturetan polimeroak zurrinak, deformatzeko zailak alegia, dira; aldez, tenperatura altuagoetan oso material

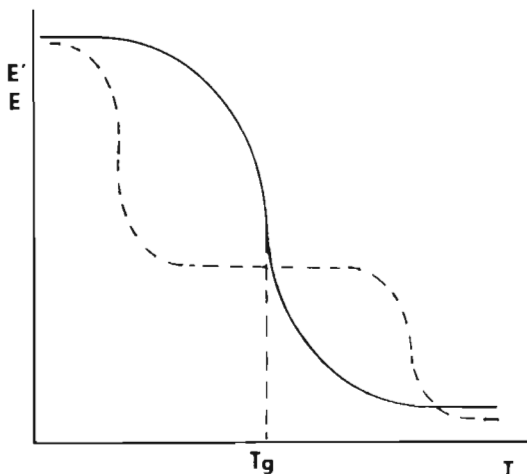
deformakorrak edo, likido liskatsu bezala agertzen zaizkigu. Zurruntasun-aldaketa honek T_g -a kalkulatzeko bidea emango digu.

Materialaren moduluak zurruntasuna irudikatzen digu, beraz haren aldaketa maximoak T_g -a emango digu. Modulu hau entseiu estatiko edo dinamikoaren bidez neur daiteke.

Entseiu estatikoetan (trakzioa, konpresioa, e.a.) (E) moduluak ($\sigma - \epsilon$) tentsio/deformazio-kurbaren hasierako malda da; (σ / ϵ) alegia. $\sigma - \epsilon$ kurba trakzio entseiuaz atera ohi da zeren eta $\sigma - \epsilon$ bikotea erraz lortzen bait da $F - \Delta l$ bikotetik: $\sigma = F/A_0$ eta $\epsilon = \Delta l/l_0$ bait dira non F indarra Δl luzeraren gehitzea eta A_0 eta l_0 jatorrizko sekzioaren azalera eta luzera diren.

Entseiu dinamikoaren kasuan fasean dauden σ eta ϵ -ren arteko zatiketa (F') da moduluak. 2.irudian agertzen den kurbak E eta E' tenperatura aldatzean erakusten ditu. Bi moduluen tenperaturarekiko aldaketa antzekoa da. T_g -a malda maximoko tenperatura da; kasu honetan nahastea bateragarria izango da irudiak malda-jeiste baka-

rra erakusteagatik. Bateria garria emanango ligu(8)
izango ez balitz, marrazko kurba



2. Irudia: Moduluaren (E' ala E) bidezko T_g -aren kalkulaketa

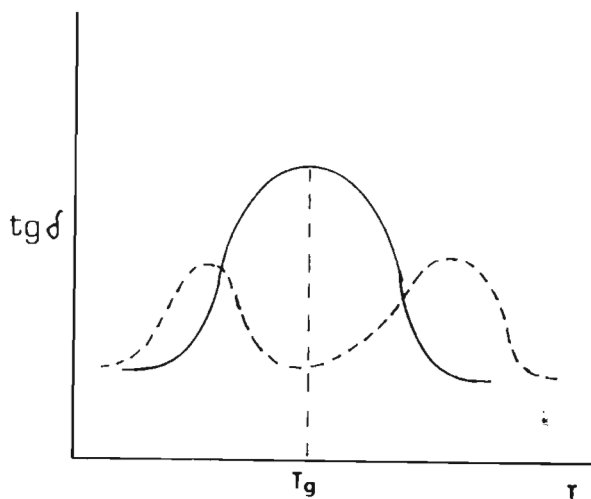
• Galera mekanikoak: Maiztasun-barrutiko entseietan, materialak deformatzean bereganatzen duten energia edo galera mekanikoak barneko bero bihurturik, σ eta ϵ -ren arteko desfasea sorrerazten dute. Desfase hau δ angelua da.

Galera mekanikoak, t_g δ -aren bidez emanak, T_g tenperaturan maximoa erakusten dute, beraz, T_g tenperatura kalkulatzeko oso bide zehatza eskaintzen digute. 3. irudian nahaste bateragarri baten kurba arrunta agertzen zaigu (8). Nahastea bateragarria izango ez balitz marraz

ko kurba emanango ligu(8), nahastearen osagai bakoitzak bere maximoa erakutsiz.

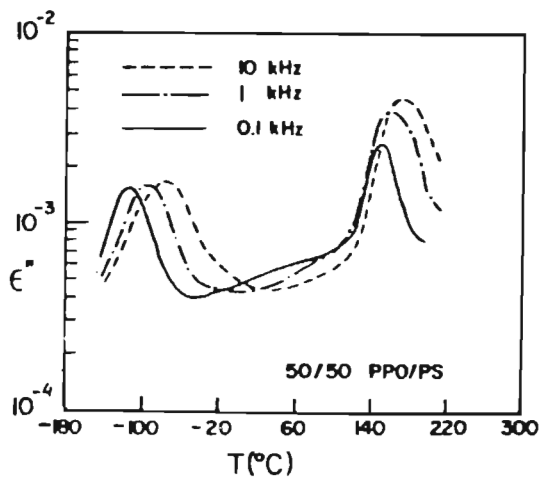
★ Bide dielektrikoak: Polimeroen propietate dielektrikoak eta mekanikoak antzekoak dira nolabait, zeren eta ϵ' konstante dielektrikoa eta ϵ'' galera dielektrikoen konstantea, fasean daqoen E' moduluarekin eta t_g δ galera mekanikoarekin hurrenez-hurren, estuki erlazionatuak bait daude, tenperatura aldatzean, itxura berdineko irudiak emanez.

4. irudian bide hau erabili da.



3. Irudia: $\text{tg } \delta$ -aren bidezko T_g -aren kalkulaketa

Ikus daitekeenez, kasu honetan eskasa erakusten dute(2).
bi materialek bateragarritasun



4. Irudia: 50/50 PPO/PS (poli(2,6-dimetil-1,4 fenilen oxidoa)/Poliestirenoa) nahastearen galera dielektrikoak temperatura eta maiztasunaren funtzioan.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Polymer News 7(2) 86,(1981)
- 2.- O.Olabisi, L.L. Roberson, M. Shaw "Polymer-Polymer Miscibility" Academic Press N.Y.(1979)
- 3.- D.S.Kaplan, J.Appl.Polym.Sci. 20,2615 (1976)
- 4.- A.R. Shultz and B.M. Gendron, J.Appl.Polym.Sci, 16,461(1972)
- 5.- D.R. Paul and S. Newman "Polymer Blends".Academic Press,N.Y.(1978)
- 6.- G.Kiause and N.Roman, J.Polym.Sci.,Part A3,1631,1640 (1965)
- 7.- M.I. Pope and M.D. Judd "Differential thermal analysis"Heyden,London(1977)
- 8.- D.J.Hourston, I.D.Hughes, J.Appl.Polym.Sci, 26,3467 (1981)