

FENOXI NAHASTEEN PORTAERA, EGOERA URTU ETA SOLIDOETAN

I. MONDRAGON

Injinerutza Tekniko Industrialen Eskola Unibertsitarioa. E.H.U.

P.K. 1379. Donostia

M. GAZTELUMENDI eta J. NAZABAL

Kimika-Zientzien Fakultatea, Euskal Herriko Unibertsitatea (E.H.U.)

P.K. 1072. Donostia

SUMMARY

The miscibility and the possibility of exchange reactions between the polyhydroxyether of bisphenol A and polycarbonate or polyarylate or bisphenol A has been analyzed showing thermal and melt-viscosity behaviour. The temperature

influence on the development of these reactions is also shown studying the melt-viscosity variation. The changes produced on mechanical properties because of branching due to the interchange reactions are also analyzed.

SARRERA

Bisfenol A polihidroxietar (fenoxi) eta poliesterrek, hauek nahiz alifatiko (1) nahiz aromatik (2) izan, erakusten duten elkarrekiko nahaskortasuna, fenoxi-ak zintzilika duen hidroxilo eta poliesterraren ester taldearen arteko hidrogeno zubian datzala esan ohi da (1-4). Hala ere, elkarrekintza hauek ahulak badira eta eragozpen esterikoak edo antzekoak nagusitzen badira, feno-

xi eta poliestarren arteko nahasteak eznahaskor suerta daitezke (1,4).

Era berean, lan-temperatura altuetan, poliestarren eta hidroxilo taldeak dituen konpostuen artean gerta daitezkeen trukatzeko-erreakzioak oso ezagunak dira (2,5,6). Erreakzio hauen emaitza, nahaste-denbora laburretan adartua izanen da, denbora luzetan aldiz emaitza sareatua lor daitekeelarik (5).

Lan honen helburua fenoxi nahasteen nahaskortasun-maila aztertzea eta urtu-egorran gertatzen diren trukatze-erreakzioak baieztatzea da. Era berean, erreakzio hauek propietate mekanikoetan dituzten eragin nabarmenak aurkeztuko dira.

ALDERDI ESPERIMENTALA

Erabilitako polimeroak konposatu komertzialak dira. Fenoxi-a Union Carbide-k emandako PKHH izenekoa da. Bisfenol A Polikarbonatoa (PC) Bayer-etik lortutako Makrolon 2800a da. Bisfenol A poliarilatoa (PAR) berriz, Solvay-k, hornitutako Arylef U-100a.

Fenoxi/PC eta Fenoxi/PAR nahasteak egoera urtuan nahasburua duen Brabender Plasticorder PLE 650 gailua erabiliz prestatu dira. Aukeratutako biragailuen ebaketa-abiadura 30 b/min-koa iza da prozesatze-temperaturak 230°C-koa, PC-aren kasuan, eta 250°C-koa PAR-arenean izanik. Nahagailuan izandako egonaldia 10 minutukoa izan ohi da, nahiz eta PAR gutxiko konposizioen kasuan nahaste onak lortzeko denbora luzeagoz mantendu.

Nahaskortasun-maila aztertzeko, beira-transiziozko temperaturak (T_g) aztertu dira errazketazko kalorimetria diferentziala (DSC)-ren bidez. Trukatze-erreakzioen maila, kualitatiboki, Brabender nahagailuko urtze-liskatasunaren aldaketa nahaste-denborarekiko inidikatuz neurtu izan da.

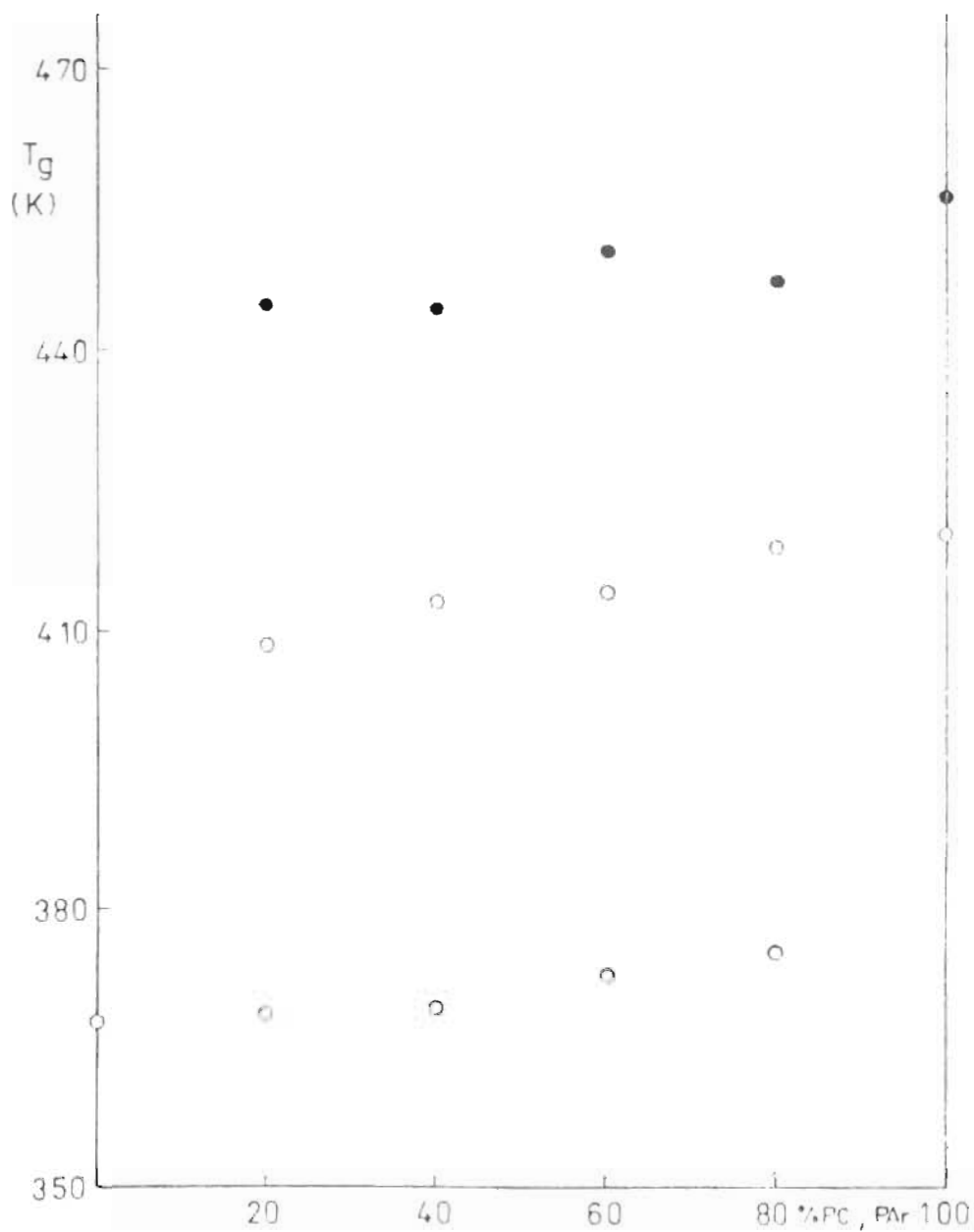
Propietate mekanikoak Instron 1195 gailuaz burutu dira. Erabilitako saiaketa-baldintzak hauek dira: hezetasuna %60-65, giro-temperatura 23 °C, eta luzapen-abiadura 0,5 mm/min. Frogetak konpresioz lortutako xafletatik prestatu ziren Ceast trokel-gailua erabiliz, haien itxura ASTM-D 638

arauan azaltzen den IV erakoa izanik.

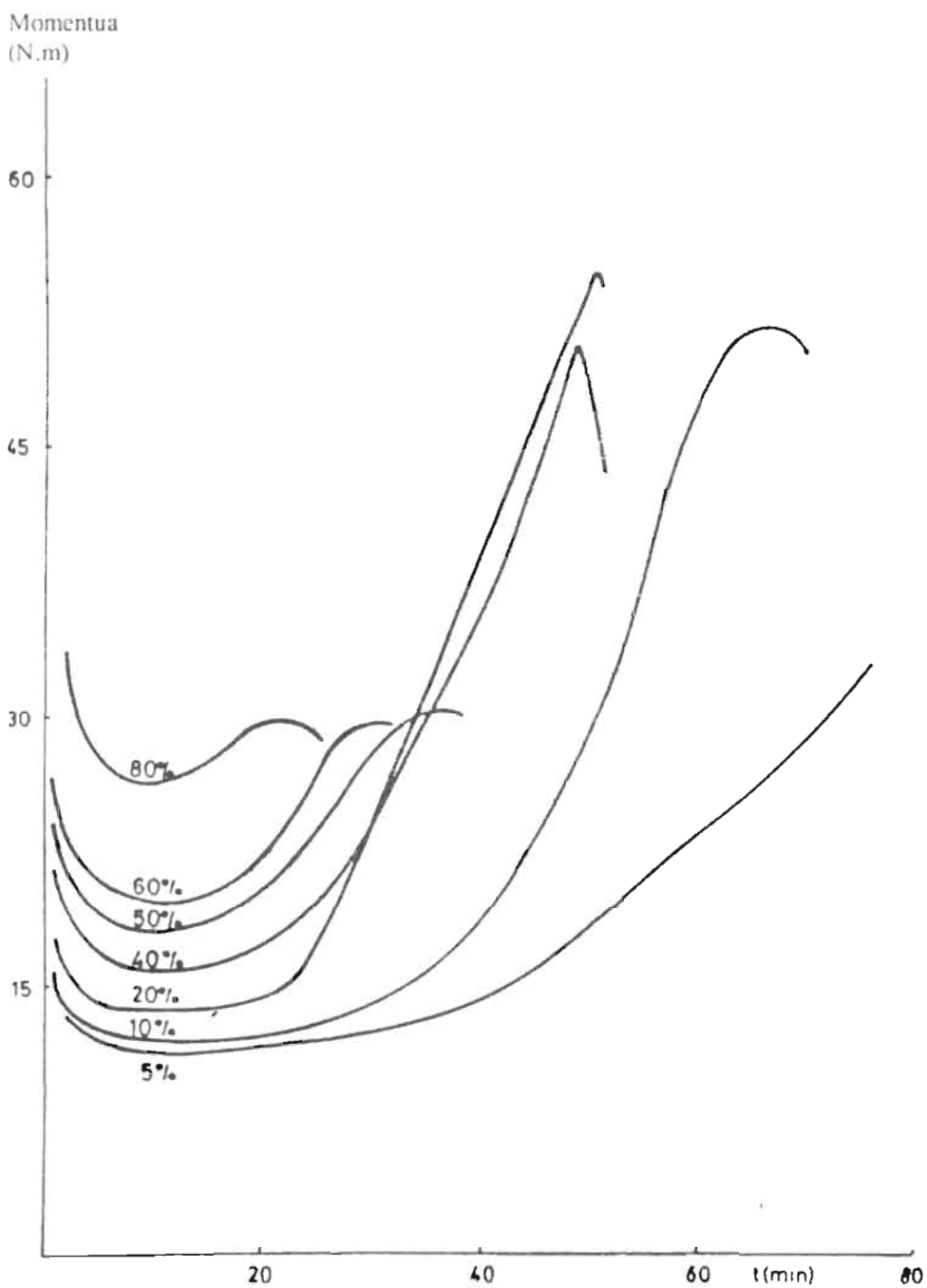
EMAITZAK ETA EZTABAIDA

1. irudian PC/Fenoxi eta PAR/Fenoxi nahasteen T_g -ren konposizioarekiko aldaketa azaltzen da. PAR/Fenoxi nahasteen kasuan, fenoxi askoko fasearen T_g -a ez da azaltzen; bere aldaketa PC/Fenoxi nahastearen antzekoa bait da. Ikus daitekeenez, konposizio guztietan bi T_g daude; bata PC-arena baino pixka bat txikiagoa, eta beste Fenoxi-arena baino apur bat altuagoa. PAR/Fenoxi nahastearen portaera, oso antzekoa da. Beraz, emaitza hauek nolabaiteko nahaskortasuna dagoela adierazten dute (7). Nahaskortasun-maila txiki hau PC eta PAR-en funtzio-taldek duten helkortasun txikiari dagokio; beraien molekulak oso zurrunkak bait dira.

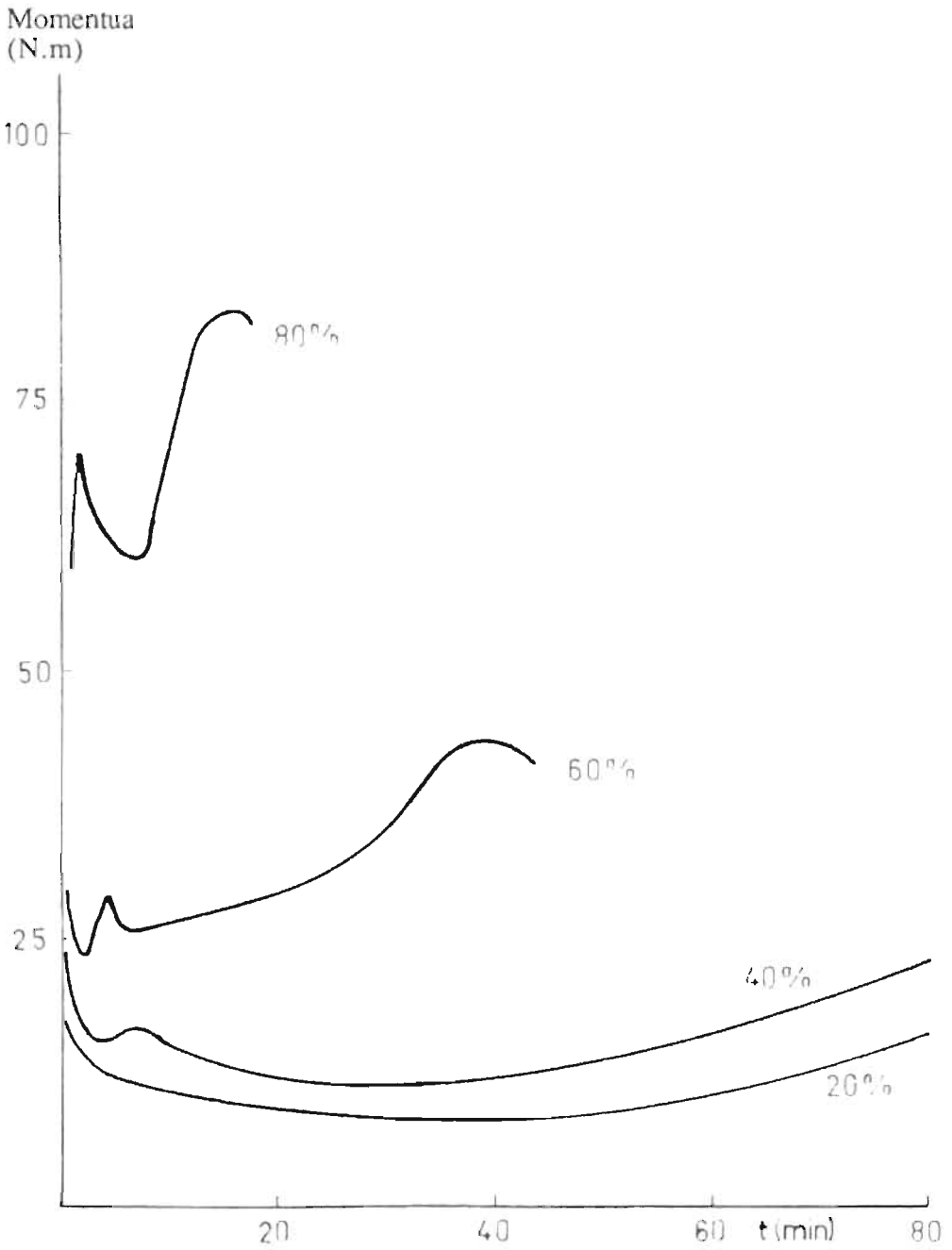
Bi nahasteen urtze-liskatasuna handituz doa nahaste-denborarekiko balio maximoa lortu arte, 2. eta 3. irudietan azaltzen den legez. Aipatuenez, hasieran emaitza adartuak eta amaieran konposatu guztiz sareatuak lortzen dira; adartze honen ondorioa Brabender-aren biraketa-momentua handiagotzea da. Hala eta guztiz ere, PC/Fenoxi nahastetan fenoxi askoko konposizioetan azaltzen den biraketa-momentu maximoa, konposatu sareatu urtuezinari dagokio; hautsa bezalako bait da. Aldiz PC askoko nahastetan, aurreneko maximoa konposatu adartuari dagokio; jariatzeko gai bait da. 60;40 (PC/Fenoxi) konposizioan ikus daitekeenez, aurreneko maximoa agertu ondoren, urtuaren liskatasuna berrituz handitu egiten da konposatu sareatu urtuezinari dagokion bigarren maximoa agertu arte. Konposizioa 80:20-koa bada, aldaketa berdina da, baina denbora luzeagoetara. Hau da, zenbat eta fenoxi gehiago, trukatze-prozesua azkarrago gertatzen da.



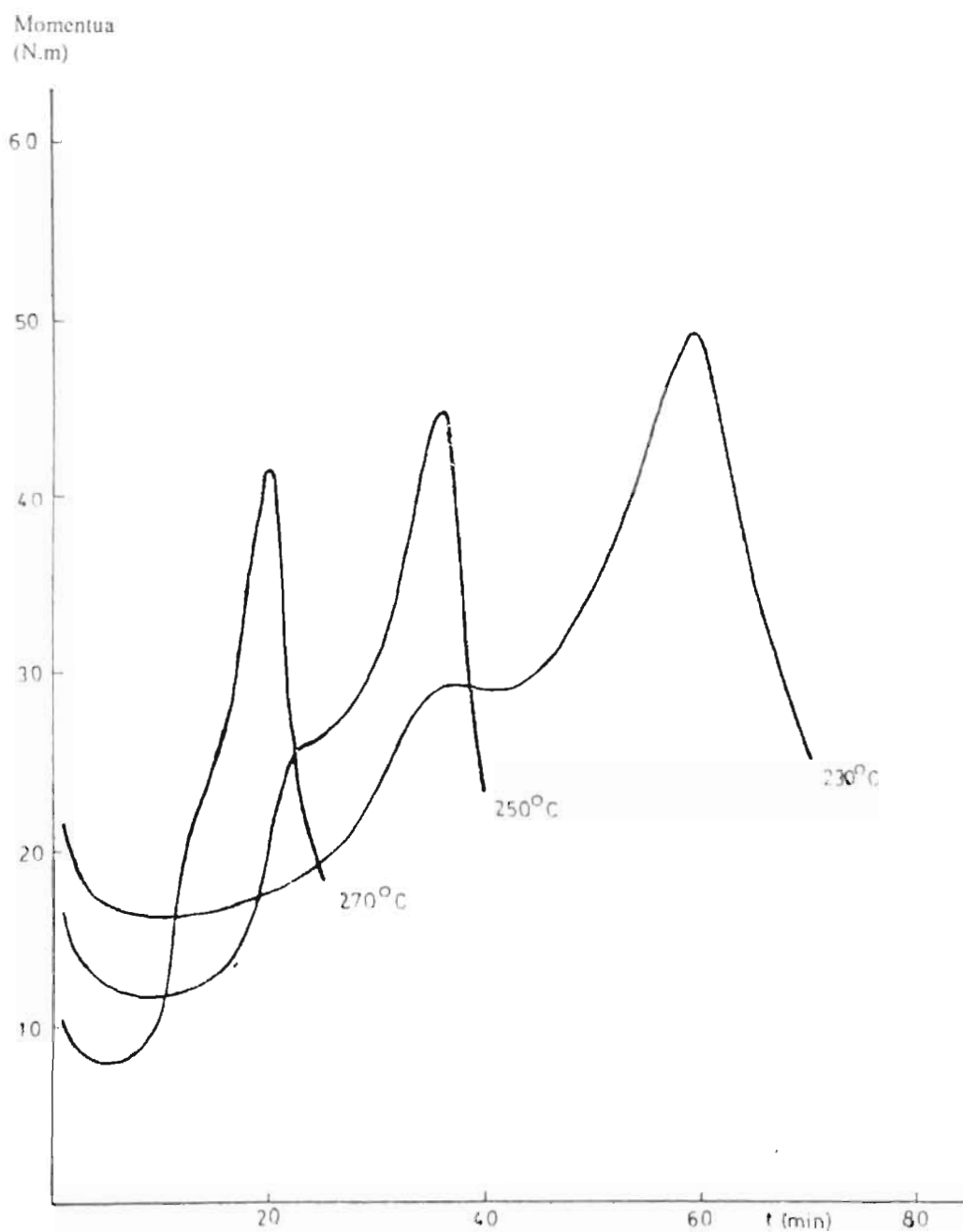
I. irudia: PC/Fenoxi (O) eta PAr/Fenoxi nahastean T_g-ak



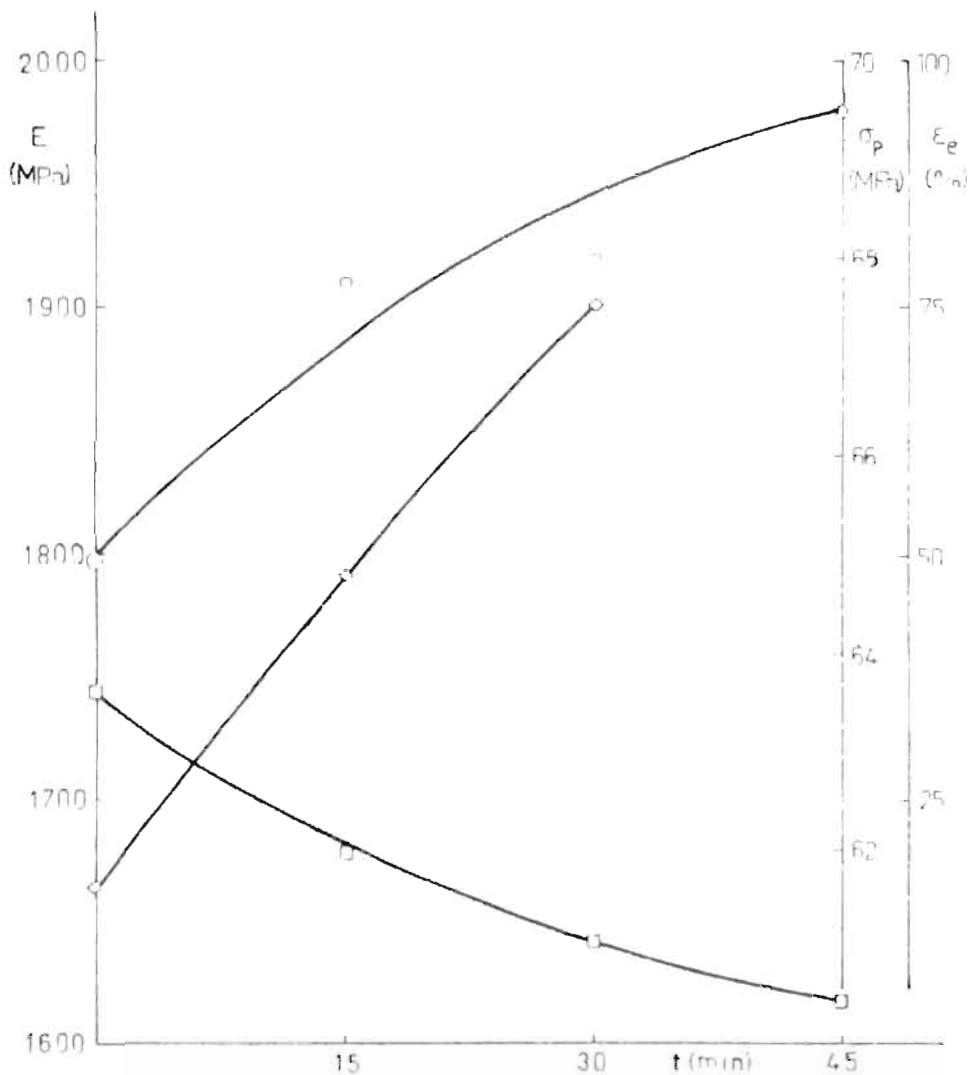
2. irudia: PC/Fenoxi nahasteen momentua denborarekiko.



3. irudia: PAI/Fenoxi nahastearen momentua denborarekiko.



4. irudia: 50:50 (PC/Fenoxi) konposizioaren momentua denborarekiko.



5. irudia: 40:60 (PC/Fenoxi) konposizioaren propietate mekanikoak erreakzioaren denborarekiko: O zurruntasuna (E), erresistentzia (σ_p), deformatasuna (ϵ_e).

Bestalde, PAr/Fenoxi nahastetan lortutako adartze-maila, txikiagoa da konposizio guztietan; maximoari dagokion produktua jariatzeko gai agertzen bait da. Hau nolabait ulertzeko, kontutan eduki behar bai PCa eta baita PAr-aren talde errektibatzaileen (karbonilo taldeak) mugikortasuna ere mugatuak daudela talde aromatikoaren aurrean ego-teagatik; PAr-aren kasuan batez ere. Honegatik, PC/Fenoxi nahasteetan, aurreneko maximoa agertu ondoren urtuaren liskatasuna txikiagotu egiten da; degradazioa nagusitzen bait da. Baina degradazioa aurreratzean zenbait talde errektibatzaile askeago gertzen da, ondorioz adartze-maila handi dezaketen trukatzereakzioak berriro gertatzen direlarik.

Erreakzio hauetan tenperaturaren eragina ikusteko 4. irudian 50:50 (PC/Fenoxi) konposizioaren biraketa-momentuaren denborarekiko aldaketa irudikatu da.

Nahiz eta oso prozesatze-temperatura altuetan ikustezina izan, badirudi trukatzereakzioak bi urratsetan gertatzen direla. Aurreneko maximoa (bizkar erakoa), ziur aski bi polimeroen talde errektibatzaile helkorren arteko trukatzereakzioei dago-

kie. Bigarren etapa aldiz, degradazioaren ondorioz hausten diren talde errektibatzaileen arteko erreakzio berriei dagokie. Ondorioz urtuaren liskatasuna berriro handituko da; adartze-maila handitzen bait da.

Trukatzereakzio hauen eragina nahasteen propietate mekanikoetan 5. irudian agertzen da. 230°C-tan nahastutako 40:60 (PC/Fenoxi) konposizioaren propietateak irudikatu dira. Konposizio honetan biraketa-momentuaren maximoa, urtuaren liskatasuna egonkortu eta 45 minutu geroxeago agertzen da. Honela, denboraren eskalak biraketa-momentua egonkortu ondorengo eskala adierazten du, zero denbora nahaste fisikoari dagokiolarik. Ikus daitekeenez, zurruntasuna eta erresistentzia handitu egiten dira adartze-maila handiagoa denean, hots, nahastea urtua dagoeneko denbora handiagoa denean. Bestalde, deformakortasunak alderantziz jotzen du; eraikitako egitura adartuaren malgutasuna txikiagoa bait da. Ondorioz, biraketa-momentuaren balio maximoari dagokion nahastea, pot puntua eman baino lehen puskatzen da, hots, oso hauskorra da; sareatuta dagoen konposatuari bait dagokie. ■

- (1) HARRIS, J.E., GOH, S.H., PAUL, D.R., BARLOW, J.W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 839 (1982).
- (2) ROBESON, L.M. and FURTEK, A.B.; *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 645 (1979).
- (3) COLEMAN, M.M. and MOSKALA, E.J., *Polymer*, **24**, 251 (1983).
- (4) GARTON, A., *Polym. Eng. Sci.*, **24** (2), 112 (1984).
- (5) OLABISI, O., ROBESON, L.M. and SHAW, M.T., "Polymer-Polymer Miscibility". Academic Press. New York (1979).
- (6) KOTLIAR, A.M.; *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **16**, 367 (1981).
- (7) IRUIN, J.J., EGUIAZABAL, I., CALAHORRA, E. and CORTAZAR, M.; *Proceedings of the International Symposium on Polymer Alloys*, Brugge, Belgium, June 1984.