

Gaur egungo Teknika

Termo-Mekanikoei buruzko laburbilduma

Antxon Santamaria

Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila
Kimika-Fakultatea (Donostia)

Abstract

Experiments involving stress, strain, temperature and time are the subject of this review. The importance of time-temperature superposition principle is remarked in order to explain the viscoelastic behaviour of non-crystalline solids. A comparison of the degree of resolution (in terms of molecular dynamics) of different techniques (Dielectric, RMN, etc.) is also presented.

Neurketa termo-mekanikoetan neurtzen diren aldagai fisikoak, esfortzua, deformazioa, denbora eta tenperatura dira. Antzinatik ezagutzen dira neurketa-mota hauek, baina gaur egun alor honetan ezagutzen dugun zehaztasun fisikoa, XIX. mendea arte ez zen lortu. Izan ere, esfortzuak eta deformazioak bigarren mailako tentsoren bitartez adierazteko Cauchy-k joan zen mendean egin zituen lan fisiko-matematikoak, guztiz erabakiorrak izan ziren. Fisika matematikoaren heldutasuna eta mende honen hasierako material berrien sortze indartsua izan daitezke, beraz, neurketa termo-mekanikoen jatorriaren zutabeak. Duela 75-100 urteko material berrien artean aipatzekoak ditugu, adibidez, hormigoiak, kola sintetikoak, aleazio metalikoak, kautxuak, etab. eta

begi-bistakoa da hauen erantzun mekanikoen espektro zabala betetzen dutela. Propietate bereziak dituzten material hauek aztertzeak, saiakuntza eta funtzio fisiko berrien definizioa eskatu izan du. Honen adierazgarri, I. taulan elastikotasuna, biskositatea eta biskoelastikotasuna adierazten duten zenbait funtzio aurkezten dugu.

	Ebaki-dura	Konpre-sioa	Trakzioa
Lasaikuntz modulua	G (t)	K (t)	E (t)
Konpliantza ("creep")	J (t)	B (t)	D (t)
Modulu konplexua	G* (ω)	K* (ω)	E* (ω)
Pilatze-modulua	G' (ω)	K' (ω)	E' (ω)
Galtze-modulua	G'' (ω)	K'' (ω)	E'' (ω)
Konpliantza konplexua	J* (ω)	B* (ω)	D* (ω)
Pilatze-modulua	J' (ω)	B' (ω)	D' (ω)
Galtze-modulua	J'' (ω)	B'' (ω)	D'' (ω)
Oreka-modulua	G _e	K _e	E _e
Oreka-konpliantza	J _e ⁰	B _e	D _e
Fluxu-konpliantza	J _e ⁰	—	D _e ⁰
Biskositateak	η (γ)	—	η (ε)
Biskositate konplexua	η* (ω)	—	η* (ω)

I. taula.

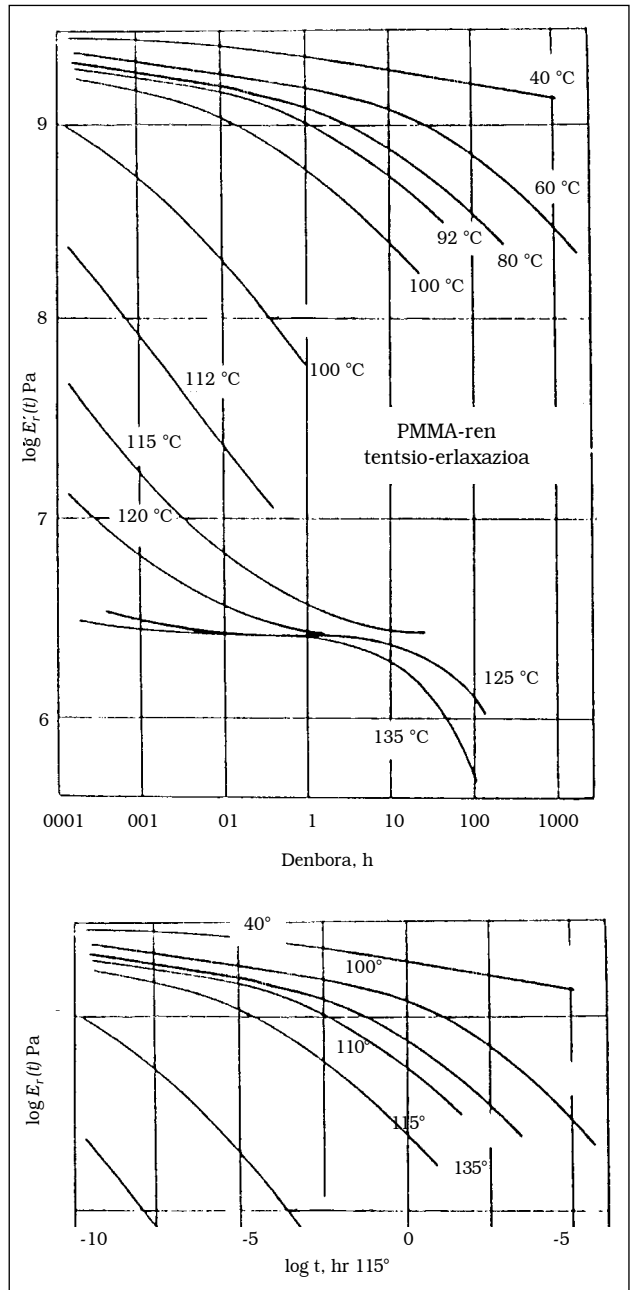
Ikus daitekeenez, moduluak (esfortzua / deformazioa) eta konpliantzak (deformazioa / esfortzua) denboraren eta frekuentziaren funtzio dira. Neurketak tenperatura ezberdinetan eginez gero, materialen erantzun termo-

mekaniko en antzeman diezaiekegu. Neurketa-mota honetan denbora (edo frekuentzia) eta tenperatura aldagai baliokideak direla froga daiteke eta honek saiakuntz denbora (edo frekuentzia) zabaltzeko aukera ematen du. Denbora/tenperatura baliokidezaren printzipioan oinarritzen den metodoa biskoelastikotasunaren tresnarik baliagarrienetakoa da. I. irudian metodo honen aplikazioa aurkezten da: lasaikuntz moduluak, $E(t)$ -k, denbora eta tenperatura ezberdinetan neurtu dira eta lerratze-prozedura baten bitartez datu guztiak kurba nagusi batean biltzen dira.

115 °C-tan lortutako kurba bateratu honek adierazten digunez, PMMA-ren portaera mekanikoa, oso denbora txikietan, kristal-polimero solido batena da (modulua 10^9 Pascal ingurukoa), nahiz eta 115 °C-tan laborategiko denbora-eskalan polimero isurkorra izan. Datuak tenperatura baxuetara lerratu izan bagenitu, denbora luzeetan polimeroa isuri egiten dela frogatu ahal izango genuke, nahiz eta gure biziaren denbora-eskalan arabera tenperatura baxuetan PMMA solido bat bezala agertu. Adibide hauetan dakusagun solido eta likido kontzeptuen erlatibotasuna, beste material amorfoetan ere ager daiteke; azken finean, zurruntasuna adierazten duen parametro fisikoa, tenperaturaren funtzio izateaz gain, denboraren funtzio baita. Heraklito ilunaren “ $\pi\alpha\nu\tau\alpha \rho\epsilon\iota$ ” esakerak edo Biblian aurkezten den Debora-ren salmoaren “Mendiak Jaunaren aurrean isuri egiten dira” zatiak, beren esanahi fisikoa aurkitu dutela esan dezakegu.

Neurketa termo-mekanikoek eman dezaket en informazioaren

doitasuna (beste teknika fisikoekin konparatuz) II. taulan agertzen da. Neurketa

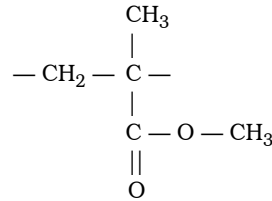


1. irudia.

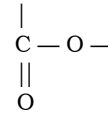
mekanikoek betetzen duten tartea, kalori-metriaren eta neurketa dielektrikoen berdina da, baina bakoitzak bere berezitasunak ditu eta materialaren egituraren arabera (amorfoa, kristalinoa, polarra, bi fasekoa, etab.) teknika bat ala bestea erabiltzea komeni izaten da.

Azken urteotan neurketa mekano-dinamiko edo oszilakorrak oso interesgarriak direla ikusi da. Aplikatzen den esfortzu harmonikoa eta lortzen den deformazioa, desfasaturik agertzen dira: likido newtondar liskatsu hutsetan desfase hau $\pi/2$ -koa da. Hook-en solidoetan berriz, desfasea zero da. Honen arabera, material biskoelastikoez pilatzen eta xahutzen duten energia azter daiteke, tenperatura, frekuentzia eta deformazioaren anplitudearen arabera. Teknika hau 40.eko hamarkadan plazaratu zen, Zener-en eskutik, metalen jokoera anelastikoa ikertzeko. Galtze-tangenteak (hots, esfortzu eta deformazio arteko desfasearen tangenteak) tenperatura eta frekuentziarekin jasotzen duen aldaketa, higikortasun molekularren adierazgarri da eta horrela amorfotan gertatu ohi diren bitarren mailako trantsizioak nabari

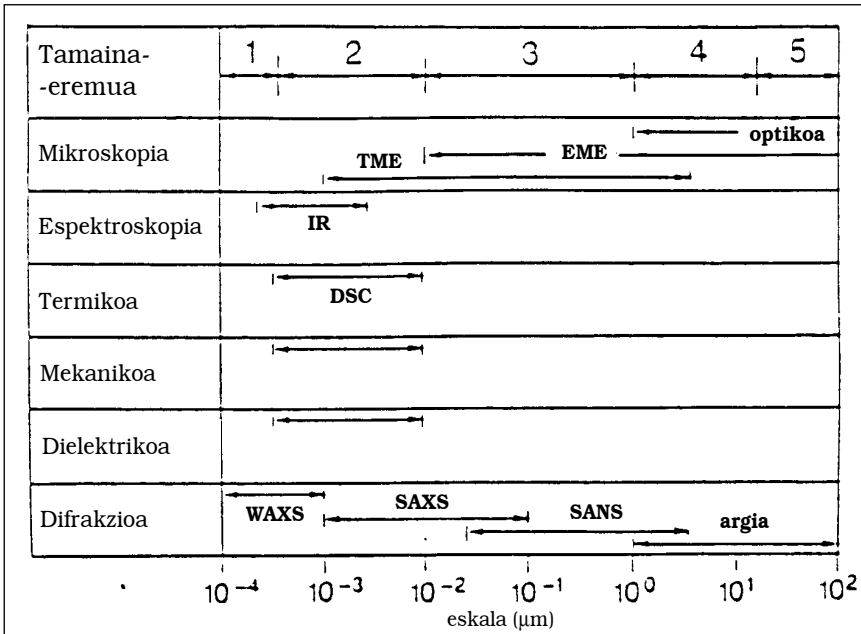
daitezke. Erresonantzia Magnetikoa Nuklearraren espektroskopiaan eta neurketa dielektrikoetan ere frekuentzia aldagai bat da. Beraz teknika hauek eta neurketa termo-mekanikoak antzeko informazioa eman dezakete. 2. irudian



monomeroz osatutako polimeroarekin lortutako emaitzak aurkezten dira. Ikus daitekeenez, neurketa termo-mekanikoen bitartez CH_3 eta

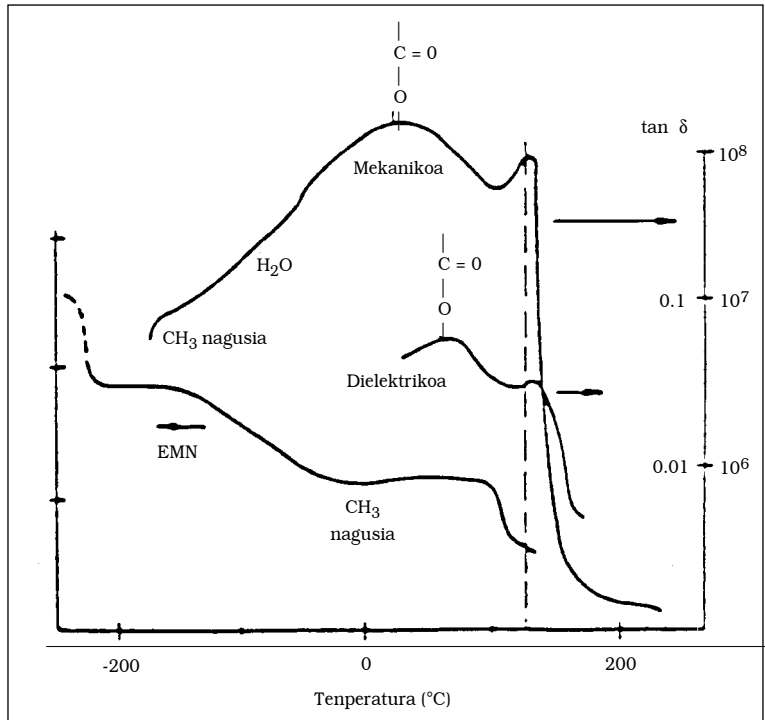


taldeen higidura igartzen da, α trantsizioari dagokion katea osoaren higiduraz gain.



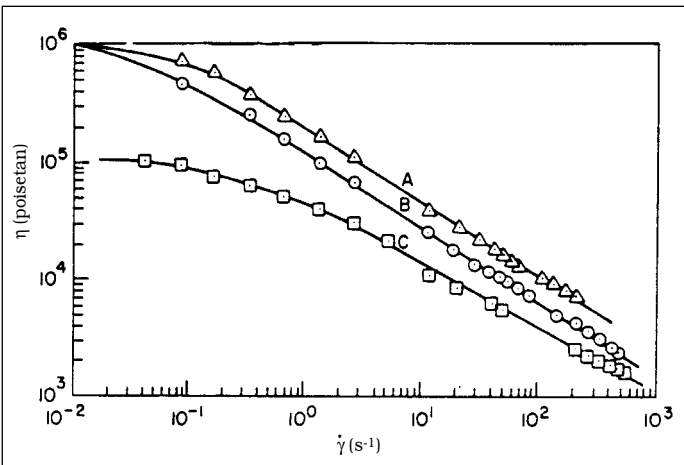
II. taula.

2. irudia.



Neurketa dielektrikoen bidez kristal-trantsizioa (α deritzona) eta ester taldeari dagokion higidura nabari daiteke eta E.M.N. ez CH_3 -ren higidura besterik ez. Merezki du frekuentzia/temperatura baliokidetzaz azpimarratzeak: frekuentzia altuan lortutako NMR-en espektro-

ak neurketa mekano-dinamikoak baino temperatura altuagoan ematen du CH_3 -ren higidura. Gauza bera esan dezakegu ester taldearen higiduraz neurketa dielektrikoak eta mekano-dinamikoak konparatuz. Honek azken finean adierazten diguna honakoa da:



3. irudia.

- A - HDPE, $M_w/M_n = 16$
- B - HDPE, $M_w/M_n = 84$
- C - LDPE, $M_w/M_n = 20$

temperatura baxuetan gertatzen dena, frekuentzia altuetan gertatzen da, eta alderantziz (konparatu 1. irudiarekin).

Isurketa edo fluxuan egiten diren neurketa mekanikoetan funtzio erreologikoak neurtzen dira, batez ere biskositate ez-newtondarra eta likidoen elastikotasun deritzona. Pisu molekular handiko materialetan, adibidez polimerotan, fluxu-propietateak egitura molekular eta kimikoarekin erlazionatuta daude. Biskositateak, adibidez, epe laburreko monomeroen higiduraren berri emateaz gain, kateen luzeraz eta kateen arteko elkarrekintzen (katramilatze topologikoen) informazioa eman dezake. Ondoko

ekuazio honetara laburbiltzen da azken hau:

$$\eta = K \zeta$$

K faktorea egitura makromolekularraren funtzioa eta ζ (oinarrizko marruskadura-koefizientea), egitura kimikoarena. 3. irudiak zenbait polietilenoren portaera erreologikoa agertzen digu. Biskositatea deformazio-abiadurarekin txikiagotzeak kateen arteko katramilatze/deskatramilatze-prozesua erakusten du eta hiru polimeroren arteko biskositate-diferentziak pisu molekularren banaketa eta adarkatze-maila ezberdinetan dautza.

BIBLIOGRAFIA

1. "Viscoelastic Properties of Polymers". J. D. Ferry. John Wiley (1980).
2. "The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviors". N. W. Tschoegl. Springer-Verlag (1989).
3. "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials". T. Murayana. Elsevier (1982)