

Polimero solidoen ezagutza analisi mekaniko-dinamikoaren bidez

A. Arzak

Polimeroen Zientzia eta Teknologia Saila.
Donostiako Kimika-Fakultatea

Abstract

Dynamic mechanical analysis is a measure of the response of a material subjected to varying strains or stresses. The commonly used dynamic mechanical instruments measure the deformation of a material in response to vibrational forces.

Polymers are examples of viscoelastic materials as they have some of the characteristics of both viscous liquids and elastic solids. Elastic materials have ability to store mechanical energy without dissipation of energy; on the other hand, a viscous fluid in a nonhydrostatic stress state may dissipate energy, but not store it. When polymeric materials are deformed, part of the energy is stored as potential energy and part is dissipated as heat. The energy dissipated as heat manifests itself as mechanical damping or internal friction.

The investigation of the dynamic modulus and internal friction over a wide range of temperatures and frequencies has proven to be very useful in studying the structure of high polymers and the variation of properties in relation to end-use performance.

Sarrera

Saiakuntza dinamikoek indar edo deformazio aldakorren eraginpean dagoen material baten erantzuna, deformazio edo tentsio moduan neurtzen dute. Bai indarra eta bai deformazioa, normalean sinusoidalki aldatzen dira denboran zehar.

Saiakuntza dinamikoaren eremua moderno samarra dugu, baina ikuspuntu zientifiko eta praktikoa batetik garrantzitsuenetariko bihurtu zaigu berehala. Emaitza dinamikoak garrantzitsuak dira, propietate-aldaketak tenperatura edo/eta maiztasunaren funtzioan erraz ezagutu daitezkeelako. Horrela, materialaren egitura alde batetik eta propietate mekanikoak bestetik batera ezagutu daitezke. Parametro dinamikoek beira-trantsizioa, erlaxazio-espektroa, kristaltasun-maila, orientazio mo-

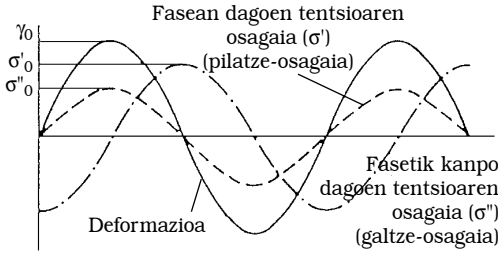
lekularra, polimero-nahasteen fase-banaketak, etab. determinatzeko oso baliagarriak dira.

Saiakuntza dinamikoaren posibilitate guztiak ateratzeko, neurketak tenperatura eta maiztasun-tarte zabalean egin behar dira. Hala ere, argibide interesgarriak lor daitezke denbora laburragotan modulua eta moteltzea neurtuz, tenperatur tarte handietan maiztasuna konstante mantenduz, hau da, tenperatur errazketak eginez.

Modulu dinamikoa (E^*)

Demagun $\varepsilon = \varepsilon_0 \sin \omega t$ deformazioa aplikatzen dela (ε_0 t uneko deformazio maximoa eta ω abiadura angeluarra izanik). Materiala malguki perfektua balitz, tentsioa deformazioarekin fasean egongo litzateke. Biskoelastikoa izanez gero, tentsioa ez dago fasean

deformazioarekin; baizik eta δ angelua atzeratua. Tentsioa bi osagaitan bana daiteke. Bata σ' , deformazioarekin fasean dago, eta bestea σ'' 90° desfasatuta (1. irudia).



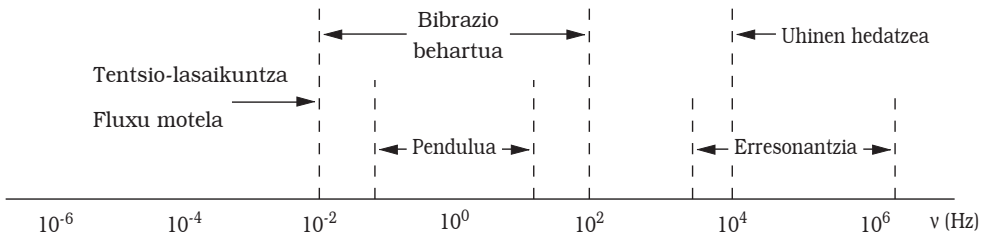
1. irudia. Tentsio/Deformazio-erlazioa, pilotze- eta galtze-osagaietan banatuta.

$$\begin{aligned} \epsilon &= \epsilon_0 \sin \omega t \\ \sigma &= \sigma_0 \sin (\omega t + \delta) = \sigma' + i \sigma'' \\ E^* &= \sigma / \epsilon = E' + i E'' \\ E' &= \sigma' / \epsilon = \sigma_0 / \epsilon_0 \cos \delta \Rightarrow \text{Pilatze-modulua} \Rightarrow \text{Zati elastikoa} \Rightarrow \text{Pilatutako energia} \\ E'' &= \sigma'' / \epsilon = \sigma_0 / \epsilon_0 \sin \delta \Rightarrow \text{Galera-modulua} \Rightarrow \text{Zati liskatsua} \Rightarrow \text{Galdutako energia} \\ \tan \delta &= E'' / E' \Rightarrow \text{Moteltzea edo galera mekanikoak} \end{aligned}$$

Parametro hauen aldaketak tenperatura-ekin higidura molekular berrien informazioa ematen digu.

Tresneria

Erabilitako tresneria, zein maiztasun tartetan lan egin nahi deneko parametroak mugatzen du. Beheko taulan teknika bakoitzari dagokien maiztasun-tartea biltzen da.



Gehien erabiltzen diren teknika esperimentalak honako hauek dira:

- **Bihurketa-pendulua**
- **Erresonantzia**
- **Bibrazio behartuzko bideak:**
 - * Gehien erabiltzen den teknika
 - * Deformazio txikiak erabiltzen dira \Rightarrow bis-koelastikotasun lineala
 - * Maneiatzeko erraza
 - * *Temperatur eta maiztasun-errazketak* \Rightarrow Egituraren informazioa zuzenean lortzen da.

Interpretazio molekularra. Aplikazioak

Modulu dinamiko eta galera mekanikoak parametro garrantzitsuak dira, ikuspuntu zientifiko eta praktikotik onarritakoak izanik. Galera mekanikoak higidura molekularrekiko sentikorrek izateaz gain, trantsizio, erlaxazio-prozesu eta sistema multifasikoen (polimero kristaldunak, polimero-nahasteak eta kopolimeroak) morfologiarekiko ere sentikorrek dira. Horregatik propietate dinamiko-mekanikoen interpretazioak maila molekularrean interes zientifiko handia eta polimeroen portaera mekanikoa ulertzeko garrantzi praktikoa du.

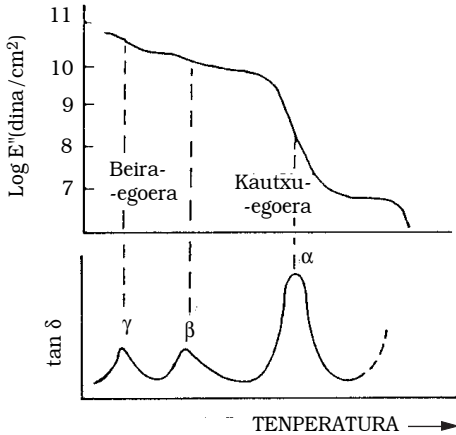
Oraingoan tenperatur errazketazko saiakuntza dinamikoen azterketari ekingo diogu.

Trantsizioak

1) Polimero amorfoak (2. irudia)

E' -ren kurbak inflexioa erakusten duen puntuan, $\tan \delta$ -renak maximoa du. Hau

beira-trantsizio inguruan gertatzen da. Alderdi honetan materiala beira-egoeratik kautxu-egoerara pasa da. Beira-trantsizio alderdian galerak handiak dira, katea nagusiaren higidura mikrobrowndarraren hasieratik. Segmentu batzuk higi daitezke, besteak geldirik dauden bitartean. Geldirik dagoen edozein segmentuk askoz ere energia gehiago pila dezake higitzeko aske dagoen beste edozein segmentuk pila dezakeena baino, deformazio jakin batean.



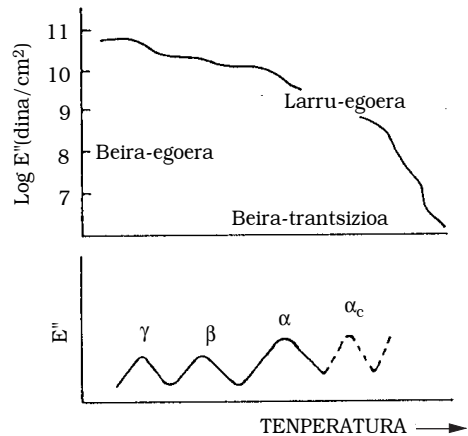
2. irudia. Polimero amorfoen propietate mekaniko-dinamiko tipikoak.

E'' -k, galera-moduluak, maximoa ematen du $\tan \delta$ -ren balioaren maximoa tenperaturan baino pixka bat baxuagoan. Hedatutako bero maximoa deformazio-unitatearekiko E' maximoa den tenperaturan gertatzen da. Moteltze maximoa tenperatura T_g -tik 5-15 °C gora dago 0,1-1 Hz-eko maiztasun tartean.

Beira-egoeran beste lasaikuntzak aurki daitezke. Bigarren mailako trantsizio deitzen zaie: β , γ ... etab. tenperatura baxuagotan. Gailur hauek katea nagusiari itsatsita dauden taldeei dagozkie. Bigarren mailako trantsizio hauen aktibazio-energia, gehienetan, trantsizio nagusiarena baino txikiagoa da higidura laburragoko taldeei dagokielako.

2) Polimero kristaldunak (3. irudia)

Lehenengo gailurra (α) katea nagusikoa da eta zati amorfoen higidurari dagokio. Kasu honetan, modulua 100 bat aldiz jaisten da larru alderaino. Larru-antz hau alde kristalinoak deformazioari egiten dion oztopoak eragiten du. Horregatik α gailurrak tenperatura altuagotara jotzen du. Kristaltasun-maila altuko (% 80-90) polimeroek (HDPE-k adibidez) α eta urtze-puntu artean beste lasaikuntza erakusten dute, α' deitzen da eta fase kristalinoaren barneko higidura molekularri atxiki zaio (Takayanagi).



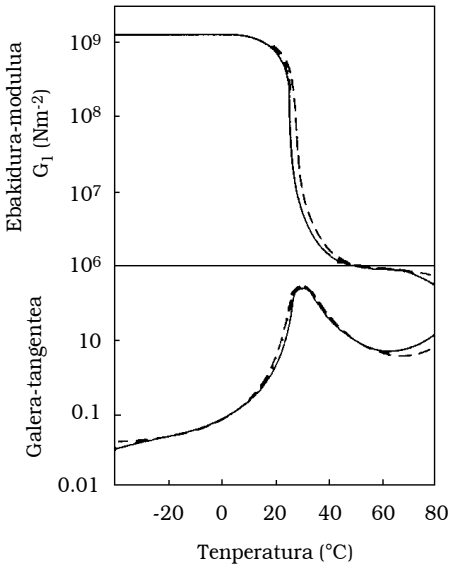
3. irudia. Polimero kristaldunen propietate mekaniko-dinamiko tipikoak.

Polimero-nahasteak

Polimero-nahasteen propietate mekanikoak homopolimeroen arteko nahasgarritasunak mugatzen ditu gehienbat.

Bi polimero elkarren artean nahasgarri badira, nahastearen propietateak konposizio berdineko zorizko kopolimeroarenak izaten dira gutxi gorabehera. Adibidez, polimeroak nahasgarri kontsideratzen dira espektriko mekaniko-dinamikoan tenperatur errazketan galtze-tangenteak gailur bakarra azaltzen duenean, hau da, beira-trantsizio bakarra,

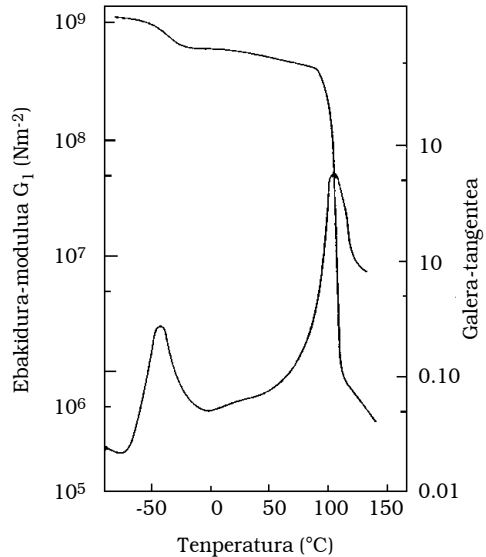
estua eta bi polimeroen trantsizioen tartekoa duenean (4. irudia).




4. irudia. Ebakidura-modulua eta galera-tangentea polibinil azetato eta polimetil akrilatoaren arteko nahaste nahaskorren (—————), eta binil azetato eta metil akrilato kopolimeroarentzat (- - - - -).

Bi polimero nahasten direnean, normalean nahaste ez-nahasgarriak lortzen dira. Sistema ez-nahasgarri hauetan polimeroak bi fasetan banatzen dira. Kasu honetan galera-kurbak bi maximo izaten ditu; bakoitzak osagai baten beira-trantsizioari dagokiona (5. irudia). Pilatze-moduluak, bestetik, jaitsiera

txikia izaten du T_g txikiagoa duen polimeroaren beira-trantsizioan eta jaitsiera handiena bigarren polimeroaren T_g pasa ondoren.



5. irudia. Ebakidura-modulua eta galera-tangentea poliestireno eta estireno-butadieno kopolimeroaren arteko polinahaste eznahaskorren (—————).

Bukatzeko, polimero-nahasteek bi portaera hauen tartekoak ere azaltzen dutela esan behar da. Batzuetan nahasteek bi T_g dituzte, baina homopolimeroen desberdinak. Kasu honetan, T_g -ak hurbiltzen direnean, nahasgarritasun partziala dagoela esan ohi da. 

BIBLIOGRAFIA

- 1.- MURAYAMA, T. "Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Materials". Elsevier. Amsterdam, 1978.
- 2.- WARD, I. M. "Mechanical Properties of Solid Polymers". Wiley-interscience. New York, 1983.
- 3.- AKLONIS, J. J. and MACKNIGHT, W. J. "Introduction to Polymer Viscoelasticity". Wiley-interscience. New York 1983.
- 4.- KUNORI, T. and GEIL, P. H. J. Macromol. Sci.-Phys., **B18** (1), 93-134. orr. (1980).