

Prestatze-bideak poliarilato- -fenoxi nahastean duen eraginaren azterketa

J. M. Etxabe

Matematika eta Zientzia Esperimentalen
Didaktika-Saila.
OHoko Irakaslegoaren Unibertsital Eskola.
Tolosa etorbidea 28. 20009 Donostia.

J. M. Alberdi & A. Alegria

Materialen Fisika Saila.
Euskal Herriko Unibertsitatea.
Kimika-Fakultatea.
1.072 Postakutxatila. 20080 Donostia.

Abstract

The influence of the processing conditions on the relaxation in the glass transition range of a 50/50 mixtures of phenoxy and polyarilate has been investigated. Results obtained strongly suggest a crosslinking density increasing with the processing time. 1H NMR spectra confirm that the mechanism of crosslinking in the reaction between the hydroxyl group of phenoxy and the carboxyl group of polyarilate.

Sarrera

Adierazpen honen helburu nagusia, zenbait teknika erabiliz aleazio polimeriko baten prestatze bide eta propietateen arteko erlazioa aztertzea da. Hala ere, garrantzi handiena ez zaie aleazioaren berezko propietateei emango; adibide honetan teknika esperimentalek duten baliagarritasunari baizik.

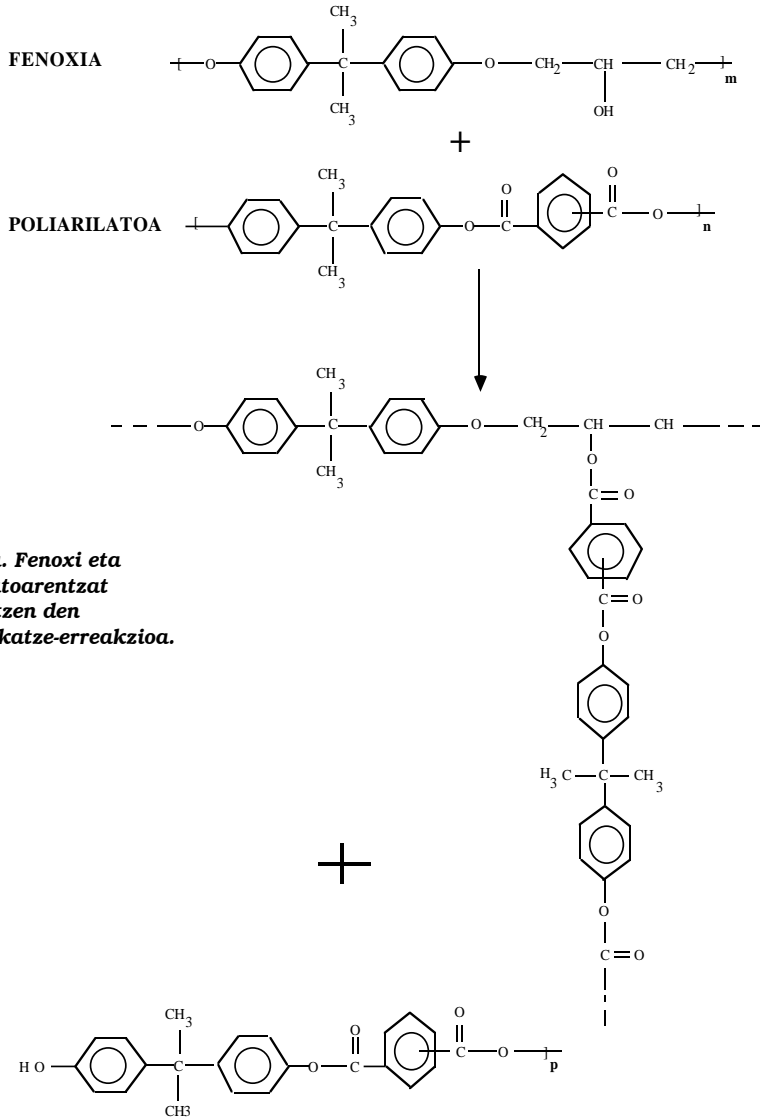
Askotan polimero determinatu bat aztertu beharrean material polimeriko ezberdinen arteko elkarrekintzak aztertu nahi izaten dira. Beraz, elkarren artean egitura-mailako aldatketak detektatzea eta bereiztea interesgarria izan daiteke. Inongo zalantzarik gabe, hauen prestatetarako propietateetan zerikusi ikaragarria izan dezakete.

Aleazio-prestaketa

Bi polimeroren arteko aleazioak prestatu dira, konposizioa 50/50 izanik. Erabilitako bi polimeroak poliarilatoa eta fenoxia izan dira.

Biak polimero amorfoak dira. Hauei dagozkien formula kimikoak 1. irudian adierazten dira^(1,2,3). Irudi honetan polimero hauei buruzko bi ezaugarriez ohar gaitzake: Batetik kondentsaziozko erreakzio kimikoen bitartez sintetizatu. Bestetik, katea nagusian eraztun aromatikoak agertzen dira. Hori dela eta, material solidoak izango dira giro-tenperatura baino tenperatura altuagoetan (100 °C inguru fenoxiarentzat eta 180 °C poliarilatoarentzat).

Aleazioak disoluzioan eta egoera urtuan presta daitezke. Industri mailan bigarrenak garrantzi handiagoko du. Kasu honetan aleazioak Brabender Plasticorder PLE65 oragailuan prestatu dira. 250 °C-ko tenperaturan burutu da, oratze-denbora ezberdinetan hiru material ezberdin lortuz. Egokitzen kontsideratu dira 30, 75 eta 127 minutuko gelditze-denborak⁽²⁾. Sortutako material hauen ezberdintasuna ulertzeko oragailuaren errotorearen momentuaren denborarekiko balioak irudika ditzakegu. Balio horiek 2. irudian



1. irudia. Fenoxi eta poliarilatoarentzat proposatzen den elkartrukatzereakzioa.

ikus ditzakegu. Ohizko portaeraren irudian momentuaren egonkortzea ikus daiteke, oratze-denbora 30 minutu baino luzeagoa denean. Ikus daitekeenez, oratze-denbora 30 minutu baino luzeagoa denean momentuan gehikuntza nabarmena gertatzen da (4,5). Honen arrazoia aleatzen diren bi polimeroen artean egon daitezkeen erreakzio kimikoen birtartez adierazten da. Proposaturiko erreakzio

bidea 1. irudian adierazten da (1,2). Alkoholisi izeneko aldaketa honen ondorioz, lehenbizi adarkatzeak eta ondoren saretzea gertatzen da (6). Egitura-mailako aldaketa hauek materiala liskatsuago bihurtuko lukete, errotoreak ora dezan energia gehiago behar duelarik.

Aleazioa oratze bidetik at disoluzioan burutu daiteke. Horretarako kloroformoa erabiltzen da disolbatzaile gisa.

Teknika esperimentalak

Egitura-mailako aldaketak aztertzeke zenbait teknika esperimental erabil daiteke. Hauen helburua aleazioa karakterizatzea edo dinamika molekularra aztertzea izan daiteke. Parentesi tartean ingeles deituren lehen letrak adierazten dira.

Karakterizaziorako teknika esperimentalak:

- Ekorketa-kalorimetria diferentziala (DSC)
- Erresonantzia magnetiko nuklearra (NMR)

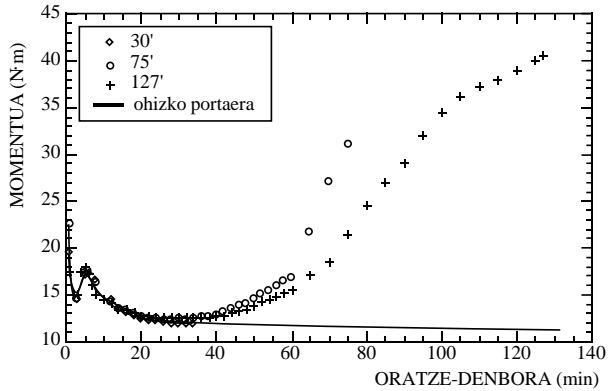
Dinamika molekularra aztertzeke teknika esperimentalak:

- Termikoki eraginkortutako despolarizaziozko korronteak (TSDC)
- Analisi termiko dinamiko mekanikoa (DMTA)⁽⁶⁾

Emaitzak eta eztabaida

Hasteko kanpo-itxurak konpara ditzakegu; guztiena ez baita berdina. Oratze-denbora altuetan gertatzen den iluntzea guztiz aipagarria da; baita laginen hauskortasuna guztiz nabaria ere.

Homopolimeroaren disolbatzaile amankomunean (kloroformoan) urtuan prestatutako

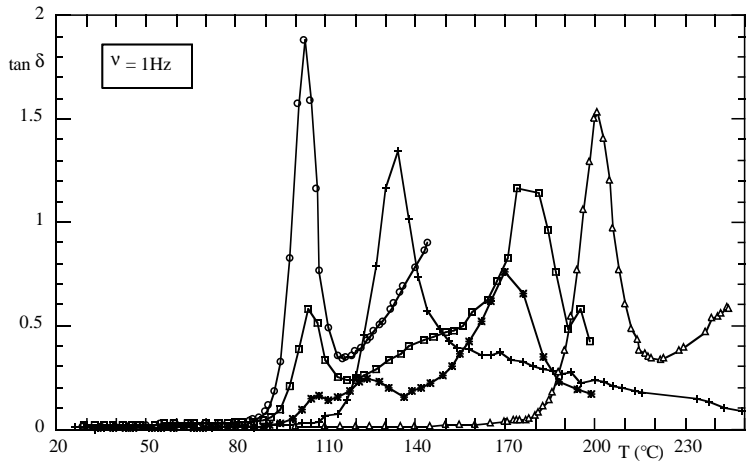


2. irudia. 250 °C-ko temperaturan oratze ezberdinei denborarekiko dagokien momentuaren irudikapena.

xaflak ez dira guztiz disolbatzen. Disolbaezintasunaren proportzioa, oratze-denborarekin batera handiagutzen da.

Analisi termikoaren bitartez material amorfoei dagokien beira-trantsizioko temperatura (Tg) aurki daiteke. Hasierako polimeroen kasuan temperatura hauek 90 °C-z ezberdinak izanik, bateragarritasunari buruzko informazioa jaso dezakegu. Disoluzioan eta oratze-denbora baxuetan lorturiko materialek (30 eta 75 minutu) bi beira-trantsizioko temperatura aurkezten dute⁽⁷⁾. 127 minutuko oratzearen kasuan lorturiko materialek beira-trantsizio bakarraren jabe dira. Kasu aipagarria 75 minutuko oratzea da. Xaflan eta zati disolbagarrian bi prozesu ikusten

3. irudia. Neurketa mekanikoen bitartez lorturiko galera-tangenteen balioen irudikapenak temperaturaren arabera: Fenoxia (⊖); 30' (⊞); 30' ondoz-ondokoa (⊗); 127' (+); Poliariilatoa (⊠); Oratze-denbora minututan adierazten du.



badira ere, zati disolbagarriezinean bakarra lortzen da.

Neurketa mekaniko dinamikoei dagokienez, galera-tangenteak material polimerikoan egon daitezkeen trantsizioei buruzko informazio Baliagarria eman diezaguke. Saiakuntzak analisi termikoan emaitza ezberdina eman duten materialekin egin dira (30 eta 127 minutukoak). 30 minutuko oratzearen kasuan analisi termikoaren antzera bi gailur lortu dira. Portaera antzekoa izan da beste materialean. Baina esanahi handiena duen materiala 30 minutuko oratzearen neurketaren ondoz ondoko neurketarena izan da. Aldaketak ikaragarriak dira, bai azaltzen diren gailurretan, bai intentsitatean eta bai posizioan. 3. irudian ikus dezakegu. 127 minutuko oratzeari dagokion espektroa ere aipagarria da. Gailur bakarra ikusten da. Beraz, temperatura altuetan gailurrik ikusten ez denez gero, saretu egin dela esan daiteke.

Polimeroen analisisian teknika espektroskopiko arruntenak erresonantzia magnetiko nuklearra eta infragorritzko erresonantzia dira. Disolbaezintasuna teknika hauetan oztopo handia da. ¹Hren NMRan emaitza interesgarriak lortzen dira. NMRan hasierako polimeroetan ikusten ez den gailur txiki bat, xaflen zati disolbagarrian nabaritzen da. 1.

irudian proposaturiko aldaketaren bitartez lor daitekeen polimeroaren antzekoa den konposatu ereduaren espektroa eginez, gailur hori (1,67 milioi zatitan) ikusten da. Beraz, egitura-mailako aldaketa baieztatu egiten da.

Bestalde, dinamika molekularra aztertzean emaitza interesgarrienak despolarizaziozko korronteek ematen dituzte. 30 eta 127 minutuko oratzeen emaitzak (doitu ondoren) homopolimeroei dagokienekin konparatuz eraginkortze-energia eta denboraren artean erlazio interesgarria lor daiteke. Oratze altuko materialari dagokion emaitzak (energia baxuetan) eta denborak, zurrunagoa den materialarekin (poliarilatoarekin) bat datoz⁽⁸⁾. Dirudienez, sortzen den egitura berrian poliariolato-segmentuek mugikortasun handiagoa dute. Proposatutako aldaketa kimikoaren arabera, poliariolato-kateak murriztu egiten direla kontuan izanik, TSDC teknikaren emaitzak aldaketa kimikoarekin bat datoz⁽⁹⁾.

Ondorioa

Lortutako emaitza esperimentalek aurrez proposaturiko elkartrukitze-erreakzioa baieztatu egiten dute, bereiziki TSDC eta NMR teknikak erabiliz. Hala ere lortzen den materialak propietate desegokiak ditu.

BIBLIOGRAFIA

- (1) EGIABAL, I.; Doktorego-tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, 1985.
- (2) Mondragon, I.; Doktorego-tesia, Euskal Herriko Unibertsitatea, 1986.
- (3) Brydson, J. A.; "Materiales Plásticos", Gráficas Herrera, Madrid 1977.
- (4) Mondragon, I., Remiro, P. M., Gaztelumendi, M. eta Nazabal, J.; Elhuyar, 13,(1), 62 (1987)
- (5) Jurado, M. J., Mondragon, I. eta Nazabal, J.; Revista de Plásticos Modernos, (370), 487 (1987)
- (6) Narkis, M. eta Miltz, J.; Journal of Applied Polymer Science, 12, 1031 (1968).
- (7) Mondragon, I. M., Gaztelumendi, M. eta Nazabal, J.; Polymer Engineering and Science, 28(17), 1126 (1988).
- (8) Etxabe, J. M., Alberdi, J. M., Ucar, G., Alegria, A. eta Colmenero, J.; Abstracts of International Symposium in Polymer Materials, 127, Donostia, (1987), II World Basque Congress, Donostia.
- (9) Etxabe, J. M.; Lizentziatu-tesina, Euskal Herriko Unibertsitatea, Donostia, 1991.