

DIËLEKTRISCHE, DYNAMISCH-MECHANISCHE
EN DSC METINGEN AAN POLYMEERMENGSELS

literatuurscriptie

Gerard Poolman

TU DELFT

faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde
vakgroep Technologie van Macromoleculaire Stoffen

begeleider: Casper Willems

INHOUDSOPGAVE

samenvatting	<i>iii</i>
1. Inleiding	1
2. Theorie	2
2.1 relaxatie	2
2.1.1 wiskundige beschrijving	2
2.1.2 relaxatieovergangen	4
2.2 relaxaties in polymeermengsels	6
2.3 vloeibaar kristallijne polymeren	7
3. Diëlektrische relaxatie	9
3.1 theorie	9
3.2 diëlektrische relaxatie in polymeermengsels	13
4. Dynamisch-mechanische relaxatie	26
4.1 theorie	26
4.2 dynamisch-mechanische relaxatie in polymeermengsels	28
4.3 dynamisch-mechanische relaxatie in polymeermengsels met LCP's	32
5. Differential Scanning Calorimetry	35
5.1 theorie	35
5.2 DSC in polymeermengsels	35
5.3 DSC in polymeermengsels met LCP's	38
6. Moleculaire interpretaties	40
Literatuur	43
Bijlage 1: Afkortingen van beschreven polymeren	48

SAMENVATTING

In deze literatuurscriptie is gekeken in hoeverre het mogelijk is de moleculaire bewegingen in polymere mengsels te onderzoeken met diëlektrische en dynamisch-mechanische relaxatiemetingen en DSC metingen. Onderzocht zijn mengsels van thermoplasten, copolymeren en vloeibaar kristallijne polymeren (LCP's).

Bij relaxatiemetingen wordt een bepaalde kracht op het polymeer uitgeoefend. Ieder polymeer zal op deze kracht op zijn eigen manier reageren. Aan de hand van deze reactie kunnen moleculaire bewegingen in het polymeer gekarakteriseerd worden. Het blijkt mogelijk glasovergangstemperaturen en bewegingen in hoofdketens en zijketens te bepalen.

Karakterisering is ook mogelijk met DSC metingen. Met deze methode kunnen onder andere glasovergangen bepaald worden.

De voor- en nadelen van de drie gebruikte methoden zijn besproken. Voordelen van diëlektrische meetmethoden zijn de eenvoud waarmee ze zijn uit te voeren en hun grote temperatuurs- en frequentiebereik. Een nadeel is dat moleculaire bewegingen van apolaire groepen er niet mee zijn te meten. Beide methoden hebben ten opzichte van DSC het voordeel dat zij veel gevoeliger zijn.

Geconcludeerd wordt dat het bestaan van afzonderlijke glastemperaturen wijst op onmengbaarheid op moleculaire schaal. Eén glastemperatuur wijst op mengbaarheid. De temperatuur van de glasovergang blijkt beschreven te kunnen worden met mengformules. Verschuiving van twee glasovergangstemperaturen naar elkaar toe en het optreden van een tussenpiek duiden op gedeeltelijke mengbaarheid op moleculaire schaal. Ook piekverbreding kan hierop wijzen. In de meeste gevallen evenwel worden de waarnemingen niet gebruikt om iets te zeggen over de structuur van mengsels op moleculair niveau.

HOOFDSTUK 1 INLEIDING

Mengsels van polymeren staan al geruime tijd in de belangstelling. Dit komt onder meer omdat een mengsel vaak betere eigenschappen vertoont dan de afzonderlijke componenten en omdat het ontwikkelen van nieuwe polymeren vaak erg duur is.

In het bijzonder krijgen mengsels van thermotrope vloeibaar kristallijne polymeren (LCP's) met thermoplasten momenteel veel aandacht. Een vloeibaar kristallijn polymeer kan in bepaalde gevallen als vezelversterking gaan werken, waardoor deze mengsels wellicht glasvezelversterkte kunststoffen kunnen gaan vervangen.

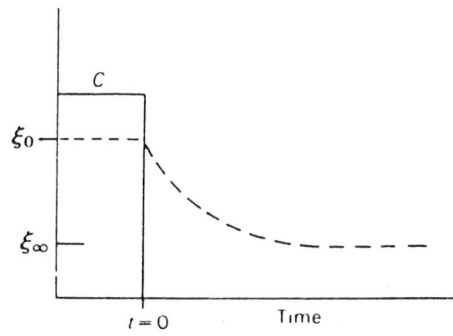
Het is om bovengenoemde redenen dat het van belang is een beter zicht te krijgen op de karakterisering van moleculaire processen in polymeermengsels (al dan niet met LCP's).

Het doel van deze scriptie is door middel van literatuuronderzoek na te gaan hoe de moleculaire bewegingen in polymeren onderzocht kunnen worden met dynamisch mechanische en diëlektrische relaxatiemetingen en DSC metingen.

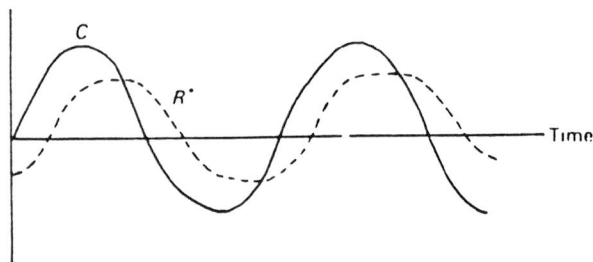
Er is juist voor deze meetmethoden gekozen omdat er een achterstand is weg te werken in de diëlektrische karakterisering van polymeermengsels. Omdat het principe van de meetmethode hetzelfde is, is eveneens gekeken naar dynamisch mechanische metingen. Voor DSC is tenslotte gekozen omdat het een populaire en eenvoudige meetmethode is om polymeren te karakteriseren.

De tekst is als volgt opgebouwd. In hoofdstuk 2 wordt de theoretische achtergrond belicht van relaxaties, polymeermengsels en LCP's. In hoofdstuk 3 wordt de diëlektrische relaxatie toegelicht. De dynamisch mechanische relaxatie wordt besproken in hoofdstuk 4. In hoofdstuk 5 wordt op DSC metingen ingegaan. In het zesde hoofdstuk wordt een relatie gelegd tussen de relaxatiemetingen uit de hoofdstukken 3 en 4 en de moleculaire structuur.

Deze scriptie is geschreven in het kader van het literatuuronderzoek voor vierdejaars materiaalkundestudenten aan de TU Delft.



Figuur 1. Relaxatie na een stapsgewijze verandering in kracht (C), gevolgd door een exponentiële afname in de grootheid ξ .



Figuur 2. Naijling van de responsie R^* op een sinusvormige verandering in aangebrachte kracht C .

HOOFDSTUK 2 THEORIE

2.1 relaxatie

2.1.1 wiskundige beschrijving

Een van de oudste definities van relaxatie is die van Kauzmann [21]: relaxatie is de naijling in de responsie van een systeem op een verandering in de krachten waaraan het onderworpen is. Een definitie in andere bewoordingen luidt [5]: relaxatie is de tijdsafhankelijke terugkeer naar de evenwichtstoestand van een systeem dat een verandering in de krachten die erop werken, heeft ondervonden. Hieronder wordt het verschijnsel relaxatie in zijn meest algemene vorm besproken.

Dikwijls is de snelheid waarmee een verstoord systeem terugkeert naar evenwicht evenredig met de mate waarin dit systeem van evenwicht verwijderd is. Dit wordt **ideale** relaxatie genoemd. Als we $P(t)$ het verschil noemen tussen de waarde van een bepaalde grootte op tijdstip t en de evenwichtswaarde, dan geldt:

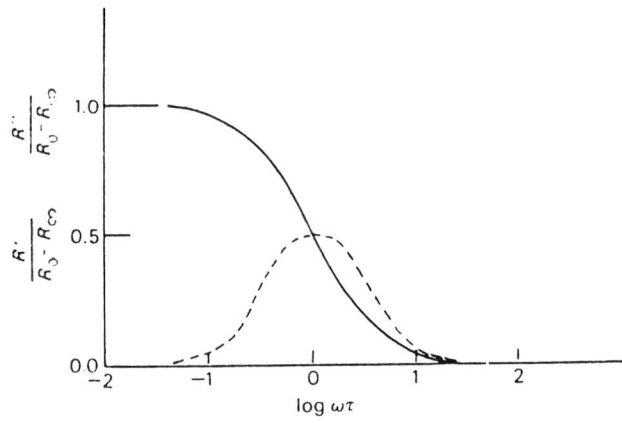
$$-dP(t)/dt \propto P(t). \quad (1)$$

De oplossing van deze differentiaalvergelijking is:

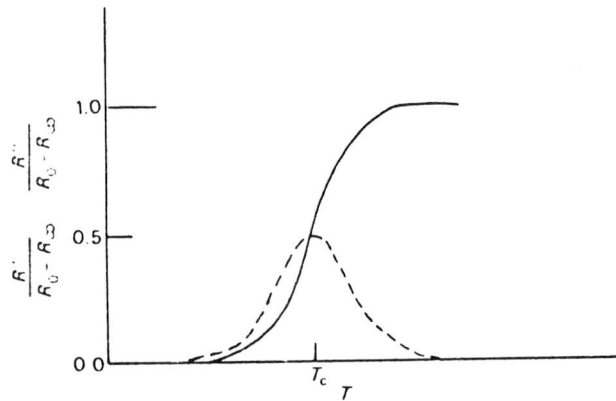
$$P(t) = P_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

hierin is P_0 de waarde van P op $t=0$. De constante τ wordt de relaxatietijd genoemd. Zie figuur 1.

In experimenten wordt de verandering in de aangebrachte kracht vaak sinusvormig opgelegd. De waargenomen responsie ijlt na in fase op de opgelegde kracht vanwege de tijd die de molekulen nodig hebben om te her-rangschikken, zie figuur 2. De waargenomen responsie wordt met complexe



Figuur 3. Frequentieafhankelijkheid van de werkelijke (getrokken lijn) en imaginaire (onderbroken lijn) responsie op een wisselende kracht.



Figuur 4. Temperatuursafhankelijkheid van de werkelijke (getrokken lijn) en imaginaire (onderbroken lijn) responsie op een wisselende kracht.

getallen beschreven omdat dan o.a. de faseverschillen gemakkelijker te berekenen zijn. Wanneer de werkelijke responsie in het tijdsdomein wordt gegeven door de volgende functie $R(t)$:

$$R(t) = \phi(t), \quad (3)$$

dan is de complexe responsie in het frequentiedomein gelijk aan de Laplacetransformatie:

$$R^*(\omega) = \mathcal{L}(-d[\phi(t)]/dt). \quad (4)$$

Hieruit volgt:

$$\frac{R^*}{R_0 - R_\infty} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (5)$$

R_0 is de responsie op tijdstip $t=0$, R_∞ de responsie op tijdstip $t=\infty$, i de imaginaire eenheid en ω de hoekfrequentie.

De complexe responsie is in een reëel (R') en imaginair (R'') deel te splitsen:

$$R^* = R' - iR'', \text{ met}$$

$$\frac{R'}{R_0 - R_\infty} = \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (6)$$

$$\frac{R''}{R_0 - R_\infty} = \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (7)$$

De functies (6) en (7) zijn weergegeven in figuur 3. Hier wordt in 2.1.2 nog op teruggekomen. In figuur 4 is de afhankelijkheid van de responsie van de temperatuur gegeven.

Voor de responsie en de kracht zijn nog geen specifieke grootheden ingevuld. Hieruit blijkt dat alle soorten van relaxaties wiskundig gezien op

dezelfde manier beschreven kunnen worden.

In alle gevallen blijkt de tijd nodig voor de responsie direct verband te houden met de tijd die nodig is voor bepaalde moleculaire bewegingen. Het onderzoeken van relaxaties is dus een middel om moleculaire bewegingen op te sporen en te karakteriseren.

Als de te variëren grootte een deformatie of een spanning is en de responsie gemeten wordt, is er sprake van mechanische relaxatie. Wordt het elektrisch veld gevarieerd en de naijling van de polarisatie gemeten, dan is er sprake van diëlektrische relaxatie. Om deze twee relaxaties gaat het in deze scriptie.

2.1.2 relaxatieovergangen

Als R'' tegen de temperatuur T wordt uitgezet, kan men maxima waarnemen. Deze maxima worden overgangen genoemd. Deze overgangen horen bij een discrete bewegingsmogelijkheid van de molekulen omdat iedere bewegingsmogelijkheid zijn eigen tijd nodig heeft om aan de relaxatie te kunnen bijdragen [37].

Op voorstel van Deutsch et al. [14] wordt de overgang bij de hoogste temperatuur de α -overgang genoemd. Bij amorfe polymeren die in deze scriptie voornamelijk beschouwd worden, is dit de glasovergang. Met afnemende temperatuur volgen dan de β -, γ -, δ - enz. overgangen.

De glasovergang blijkt anders van de temperatuur af te hangen dan de overgangen bij lagere temperaturen. Dit komt doordat voor de glasovergang onder andere **coöperatieve** relaxaties nodig zijn. Bij de glasovergangstemperatuur moet immers de hoofdketen van het polymeer bewegen. Een manier om dit proces te beschrijven is het vrije-volumeconcept, ook wel **vrij-volumemodel** genoemd [9, 37, 53]. Een belangrijk uitgangspunt is dat een molekuuldeel dan pas kan bewegen als ernaast een vrije ruimte is waar het naar toe kan gaan.

Vrij volume in een systeem is het volume dat niet ingenomen wordt door molekulen of molekuuldelen. Boven de glastemperatuur neemt het vrije

volume sterk toe met de temperatuur, beneden de glastemperatuur verandert het vrije volume veel minder sterk.

Bij temperatuursverlaging vanaf een temperatuur boven de glastemperatuur neemt het vrije volume dus af: door de minder wordende bewegingen van de molekulen of molekuuldelen wordt het vrije volume steeds kleiner. Bij de glasovergangstemperatuur T_g wordt de beweging van de molekulen echter zo traag dat de afname in vrij volume niet meer in thermodynamisch evenwicht blijft. Beneden T_g verandert de hoeveelheid vrij volume niet veel meer: de translatiebeweging van de hoofdketenmolekulen is "ingevroren" [37].

Met dit concept kan de temperatuursafhankelijkheid van de relaxatietijd τ afgeleid worden [9]:

$$\log \frac{\tau_T}{\tau_{T_g}} = \frac{-C_1 (T - T_g)}{C_2 + T - T_g} \quad (8)$$

Deze vergelijking staat bekend als de WLF-vergelijking [57]. Zo genoemd omdat hij het eerst is afgeleid door Williams, Landel en Ferry.

In (8) is τ_T de relaxatietijd bij temperatuur T en τ_{T_g} de relaxatietijd bij de glasovergangstemperatuur. C_1 en C_2 zijn constanten.

Voor de β -, γ - en verdere overgangen is niet zo'n drastische herrangschikking van de hoofdketen nodig. Hier gaat het om zijgroeprotaties of om een draaiing om de hoofdketen (krukasmodel van Shatzki [45]). Deze overgangen voldoen volgens de theorie aan een Arrheniusvergelijking [5]:

$$\tau = \tau_0 \exp(A/kT) \quad (9)$$

hierin is A de activeringsenergie, k de constante van Boltzmann, T de absolute temperatuur, τ de relaxatietijd en τ_0 de relaxatietijd in de evenwichtstoestand.

2.2 relaxaties in polymeermengsels

Een blend is een mengsel van twee of meer polymeren [53]. De relaxatie in blends wordt voornamelijk door de wederzijdse oplosbaarheid van de twee polymeren bepaald [53]. Als twee polymeren op moleculaire schaal mengbaar zijn, is er één glasovergang, die tussen de twee glasovergangen van de componenten in ligt. In blends waar de polymeren niet mengbaar zijn, blijven de glasovergangen van de afzonderlijke componenten zichtbaar [53]. De glasovergang als middel om te kijken of een mengsel al dan niet mengbaar is op moleculaire schaal, is een geaccepteerd criterium geworden [54].

De eigenschappen van een mengsel rond T_g kunnen geïnterpreteerd worden op basis van het vrij-volumemodel [5]. Er zijn verschillende mengregels gepostuleerd om de glasovergang van een mengsel waarin menging op moleculaire schaal plaatsvindt, te bepalen. Twee bekende die hier met name genoemd worden, zijn de Fox-vergelijking [16]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{1}{T_{g_1}} + \frac{2}{T_{g_2}} \quad (10)$$

en de Gordon-Taylor-vergelijking [18]:

$$T_g = \frac{w_2 T_{g_2} + K w_1 T_{g_1}}{w_2 + K w_1} \quad (11)$$

hierin is w_1 de gewichtsfractie van het eerste polymeer, w_2 de gewichtsfractie van het tweede polymeer, T_{g_1} de glasovergangstemperatuur van het eerste polymeer, T_{g_2} de glasovergangstemperatuur van het tweede polymeer en K een empirisch bepaalde constante.

Als de K -waarden groter zijn dan 1 betekent dit dat de T_g van het mengsel hoger is dan het gewogen gemiddelde van de T_g 's van de zuivere polymeren. Er treden dan sterke interacties tussen de polymeren op [18].

In polymeersystemen wordt gesproken over compatibiliteit en mengbaarheid. Compatibiliteit wordt gebruikt om mengsels aan te duiden die op macroscopische schaal homogeen lijken te zijn omdat ze één glaspoint hebben [30]. Volgens MacKnight et al. [30] zijn dunne films van twee amorf compatibele polymeren altijd helder. Deze helderheid is echter geen absolute garantie voor compatibiliteit omdat mengsels van incompatibele polymeren ook wel eens helder zijn, namelijk als de brekingsindices van de componenten weinig verschillen.

Mengbaarheid wordt gereserveerd voor blends die voldoen aan bepaalde thermodynamische criteria zoals besproken door Koningsveld et al. [24]. Thermodynamisch gemengd wil zeggen dat het mengsel op segmentele schaal homogeen is (één fase) [8]. Of blends thermodynamisch mengbaar zijn, kan bepaald worden aan de hand van de interactieparameter χ . Op dit onderwerp zal in deze scriptie niet worden ingegaan.

2.3 vloeibaar kristallijne polymeren [26, 27, 56]

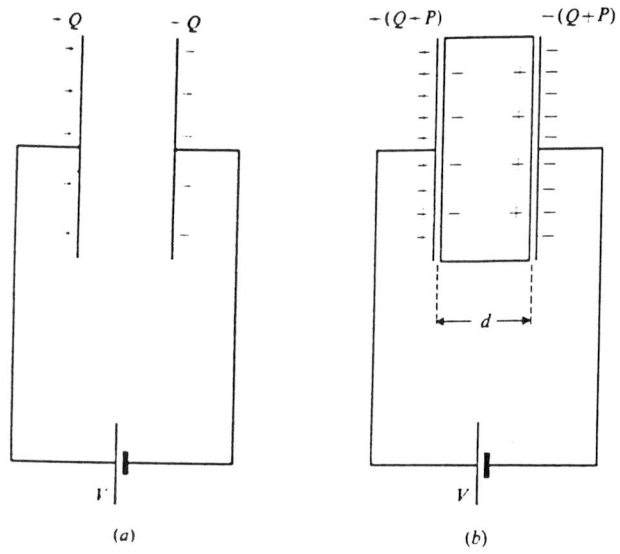
Vloeibaar kristallijne polymeren worden in het vervolg aangeduid als LCP's (Liquid Crystalline Polymers). Er wordt nu eerst ingegaan op vloeibaar kristallijn gedrag in het algemeen. In een vloeibaarkristalfase is sprake van een mate van ordening (in tegenstelling tot anisotrope vloeistoffen). De materialen stromen als vloeistoffen. Deze fase wordt dan ook een mesomorfe fase of mesofase genoemd. (Het Griekse woord $\mu\epsilon\sigma\omega$ betekent tussen: namelijk tussen vloeistof en kristal in.) Voor het ontstaan van de vloeibaarkristalfase die in deze scriptie beschouwd wordt, is het noodzakelijk dat de molekulen langwerpig en star zijn. Starre langwerpige groepen worden mesogene groepen genoemd. Een voorbeeld is de parabenzeenring.

Vloeibaar kristallijn gedrag kan ook bij polymeren optreden. De mesogene groepen zijn dan in de hoofdketen of in de zijketens' ingebouwd. In deze scriptie zal het onderwerp thermotrope main chain LCP's zijn. Thermotroop wil zeggen dat de vloeibaarkristalfase bij verhoogde temperatuur

verwerkbaar is. Dit in tegenstelling tot lyotroop wat betekent dat de vloeibaarkristalfase in oplossing verwerkbaar is.

Main chain LCP's zijn LCP's met starre groepen in de hoofdketen. Door deze starre groepen ontstaat in stroming gemakkelijk oriëntatie. Als bij deze polymeren de hoofdketen door de anisotrope vloeibaarkristalfase bij stroming georiënteerd wordt, bezitten deze LCP's een grote elasticiteitsmodulus in de lengterichting. Dit is te vergelijken met boomstammen die in een rivier in de stromingsrichting georiënteerd worden.

Bij verwerking van mengsels van een conventionele thermoplast en thermotrope main chain LCP's vormen de LCP's vaak een vezelvormige fase waarin het LCP georiënteerd is. Door deze eigenschappen worden deze polymeren ook wel **zelfversterkend** genoemd.



Figuur 5. Ladingsverdeling van een plaatcondensator zonder en met een diëlektricum tussen de platen.

HOOFDSTUK 3 DIELEKTRISCHE RELAXATIE

3.1 theorie [9, 20, 40]

Diëlektrische relaxatie, ook bekend als diëlektrische dispersie of diëlektrisch verlies, is het tijdsafhankelijke verval van de polarisatie in een diëlektricum wanneer een extern aangebracht veld wordt verwijderd [25]. Als we de definitie van Kauzmann uit 2.1.1 erbij halen, wordt duidelijk dat de responsie in dit geval de polarisatie is en de kracht wordt gevormd door de elektrische veldsterkte.

We gaan uit van een condensator. De aanvankelijke lading Q van een elektrode bedraagt in geval van vacuüm tussen de elektroden:

$$Q = \epsilon_0 E \quad (12)$$

hierin is ϵ_0 de waarde van de permittiviteit van het vacuüm. Deze bedraagt $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$. E is de elektrische veldsterkte.

De capaciteit van de condensator in vacuüm, C_0 , is:

$$C_0 = Q/V \quad (13)$$

Hierin is V het potentiaalverschil tussen de elektroden.

Polarisatie (symbool P) ontstaat als een diëlektricum tussen de platen van een condensator wordt geschoven. Zie figuur 5. Er vindt in het materiaal een uitrichten van dipolen plaats tengevolge van het elektrische veld. Voorzover er vrije ladingen aanwezig zijn, vindt er een herverdeling van ladingen plaats tengevolge van het elektrische veld. Positieve ladingen worden door de negatieve elektrode aangetrokken en omgekeerd. Hierdoor neemt de capaciteit van de condensator toe.

De relatieve permittiviteit ϵ is de verhouding tussen de capaciteit van de condensator met diëlektricum, C , en die in vacuüm:

$$\epsilon = \frac{C}{C_0} = \frac{Q+P}{Q} \quad (14)$$

Als we (12) in (14) substitueren, krijgen we:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_0 E + P}{\epsilon_0 E} \text{ of} \quad (15)$$

$$P = (\epsilon - 1)\epsilon_0 E$$

De diëlektische verplaatsing D wordt nu als volgt gedefinieerd [38]:

$$D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P \quad (16)$$

Een verdere beschrijving van het polarisatieverschijnsel geven onder andere Baird [6] en Beekman [7].

Diëlektische relaxatie wordt doorgaans in een wisselveld onderzocht. Debye [12] definieert diëlektrische relaxatie in dit geval als de naijling van de dipooloriëntatie in een wisselend elektrisch veld. Onder invloed van zo'n veld zullen de dipolen roteren. Door deze rotatie ontstaat een daarmee corresponderende diëlektrische polarisatie [22].

Indien een wisselend elektrisch veld E met amplitude E_0 en hoekfrequentie ω op een diëlektrisch materiaal gezet wordt, leidt dit tot de volgende formule:

$$E = E_0 \cos \omega t \quad (17)$$

Het elektrische veld veroorzaakt polarisatie. De dipolen proberen terug te keren naar hun evenwichtstoestand. Als ze daar geen tijd meer voor krijgen, bijvoorbeeld bij hoge frequenties, zullen de dipolen naijlen op het elektrische veld. Dit resulteert in een naijlen van de diëlektrische verplaatsing:

$$D = D_0 \cos(\omega t - \delta), \quad (18)$$

waarin δ het faseverschil weergeeft.

Dit kan met behulp van een formule uit de goniometrie geschreven worden als:

$$D = D_1 \cos \omega t + D_2 \sin \omega t \quad (19)$$

waarin $D_1 = D_0 \cos \delta$ en $D_2 = D_0 \sin \delta$.

Dit voert tot het definiëren van twee diëlektrische grootheden:

$$\epsilon' = \frac{D_1}{\epsilon_0 E_0} \quad \text{en} \quad \epsilon'' = \frac{D_2}{\epsilon_0 E_0} \quad (20)$$

die samenhangen volgens:

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (21)$$

Deze twee grootheden kunnen gecombineerd worden tot een complexe diëlektrische constante:

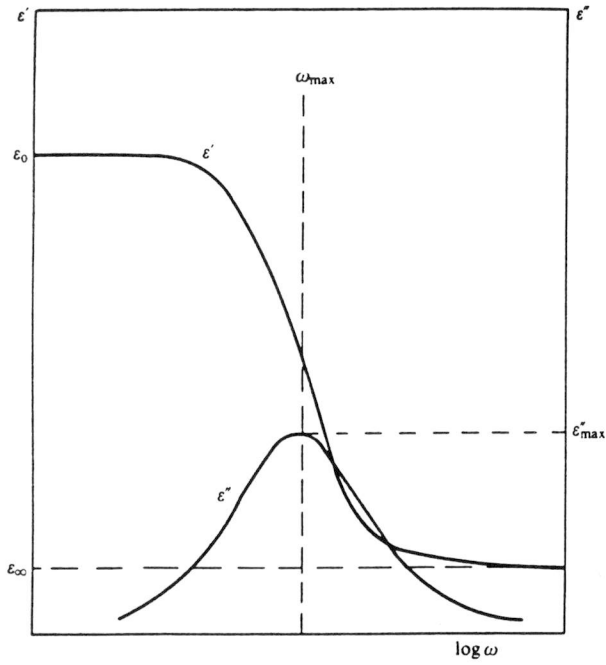
$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (22)$$

Als ϵ_s de diëlektrische constante is bij maximale polarisatie in het diëlektricum, de zogenaamde statische diëlektrische constante als ω nadert tot nul en als ϵ_∞ de diëlektrische constante is bij minimale polarisatie in het diëlektricum als ω nadert tot oneindig dan gelden de twee volgende vergelijkingen, afgeleid door Debye:

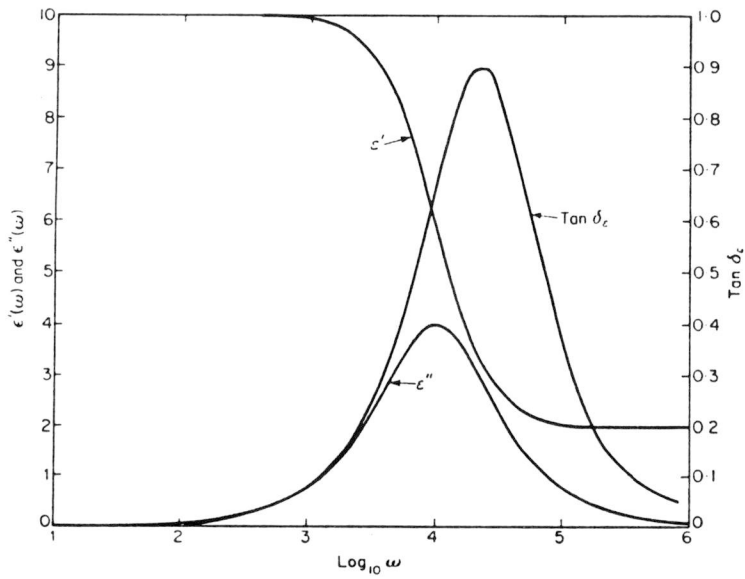
$$\epsilon' = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (23)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (24)$$

Merk de overeenkomst op met de vergelijkingen (6) en (7). De grafieken



Figuur 6. Diëlektrische relaxatiecurves volgens Debye.



Figuur 7. $\tan \delta$ als functie van de frequentie. Ter vergelijking zijn de diëlektrische relaxatiecurves opgenomen.

van ϵ' en ϵ'' als functie van de frequentie zijn weergegeven in figuur 6. Een maximum in de ϵ'' curve is gekoppeld aan een bepaald proces: de relaxatie van een bepaalde groep dipolen. Tevens is in figuur 7 een grafiek van $\tan \delta$ tegen de temperatuur gegeven.

Wegens de **temperatuur-tijd superpositie** (zie McCrum [31]) levert het uitzetten van een bepaalde grootte tegen de temperatuur een soortgelijke grafiek op als het uitzetten tegen de tijd. De gedachte achter deze benadering is dat de verandering van de temperatuur geen ander effect op een bepaalde grootte als functie van de tijd heeft dan een verschuiving langs de tijdsas. De vorm van de grafiek verandert niet, omdat het relaxatieproces niet verandert.

Uit het maximum van de ϵ'' -curve kan de relaxatietijd van een bepaald proces bepaald worden omdat in dit maximum geldt:

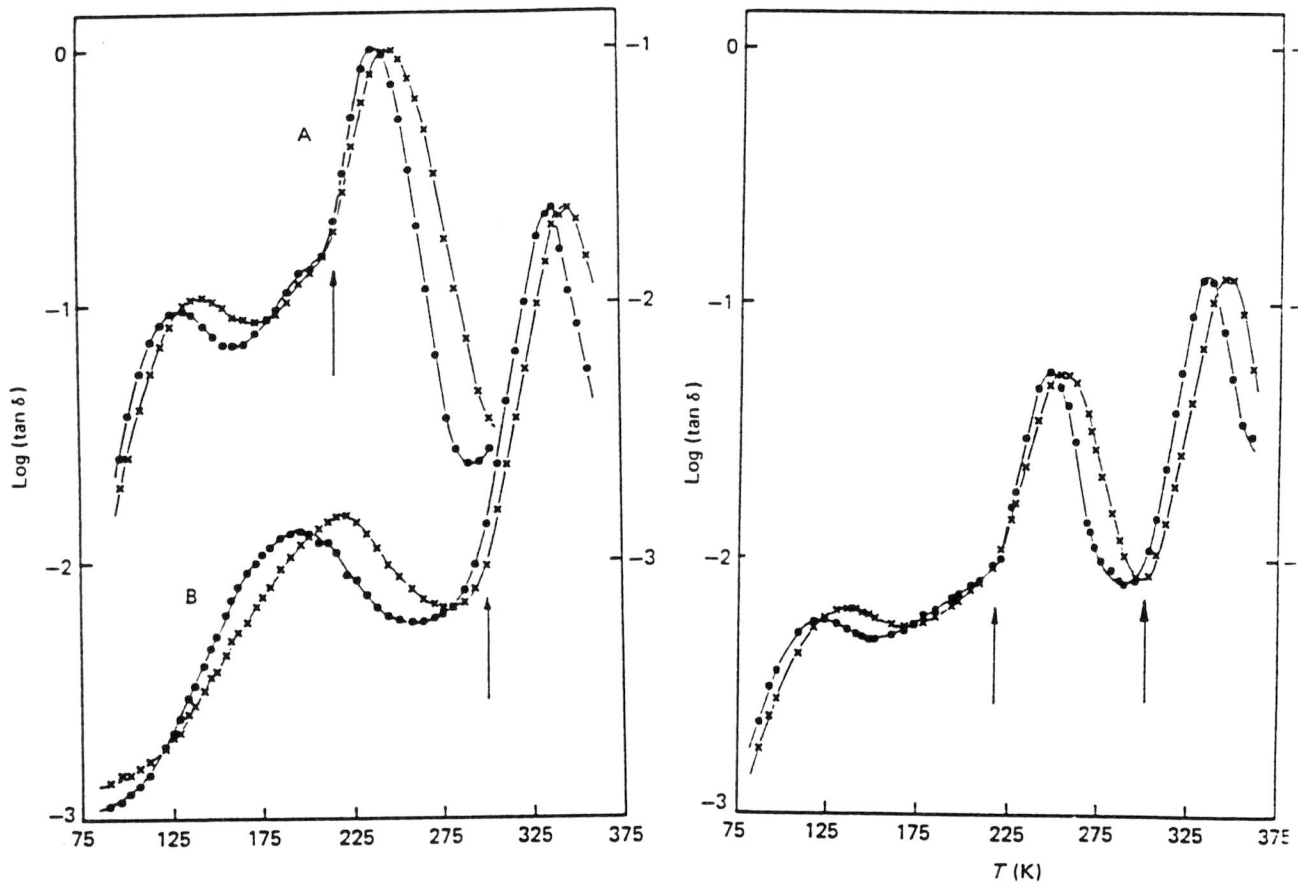
$$\omega\tau = 1 \quad (25)$$

Het verschil in diëlektrische constante gemeten bij hoge en lage frequenties ($\Delta\epsilon$) wordt de sterkte van de relaxatie genoemd en is gerelateerd aan het oppervlak onder de verliescurve:

$$\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty = \frac{\pi}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \epsilon''(\omega) d(\ln\omega) \quad (26)$$

Uit de beschrijving blijkt dat diëlektrische metingen gebruikt kunnen worden om het relaxatiegedrag van polymeren te onderzoeken. Voorwaarde is wel dat het polymeer dipolen bevat.

Een uitgebreidere bespreking van diëlektrische relaxatie is te vinden in Blythe [9], Van Turnhout [52] en Hedvig [20]. Eén ding dient men goed in de gaten te houden. De gegeven beschrijving geldt voor **ideale** relaxaties. In de werkelijkheid zal er evenwel niet één relaxatietijd zijn, maar zal er een **verdeling** van relaxatietijden zijn. Bovendien stroomt er door een polymeer altijd een zwakke **geleidingsstroom** ten gevolge van ionen, toevoegingen e.d. Deze geleidingsbijdrage vinden we terug in het relaxatiespectrum bij hoge temperaturen en lage frequenties.



Figuur 8. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van PBA (A) en PVAc (B) bij 1 kHz (●) en bij 10 kHz (x). De pijlen duiden T_g aan. Voor curve A is de schaal rechts te vinden.

Figuur 9. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van een 50:50 PBA/PVAc mengsel bij 1 kHz (●) en bij 10 kHz (x). De pijlen duiden T_g aan.

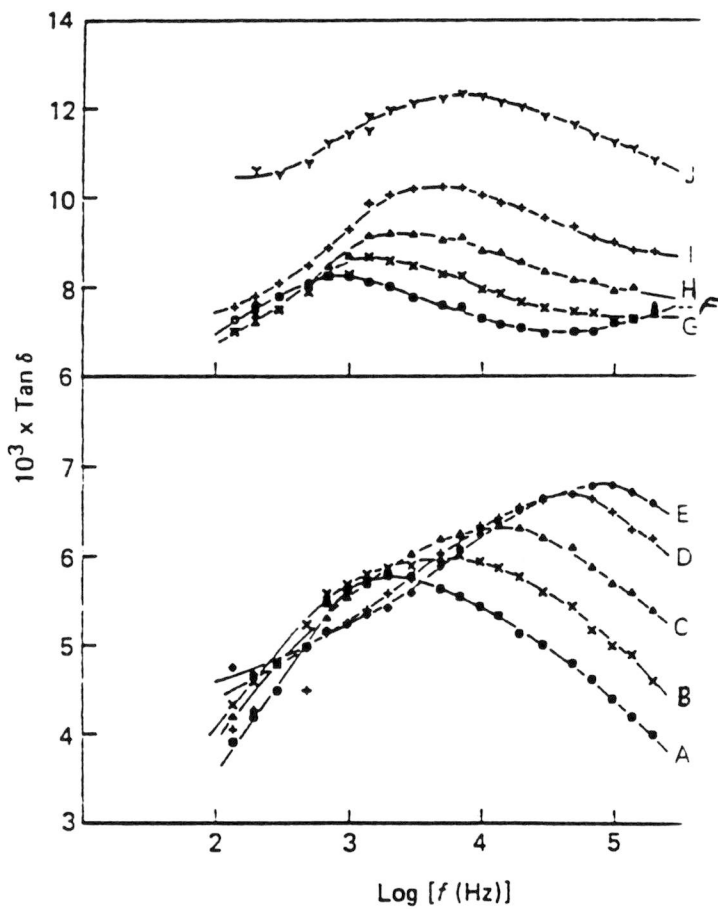
Boven mechanische metingen (hoofdstuk 4) hebben elektrische metingen enkele voordelen: ze zijn sneller uit te voeren, de monsters zijn kleiner omdat er alleen maar een folie nodig is dat tussen de condensatorplaten wordt gelegd, de meetcel is eenvoudiger, het temperatuur- en frequentiegebied is groter, de metingen zijn gemakkelijker te automatiseren [51].

3.2. diëlektrische relaxaties in polymere mengsels

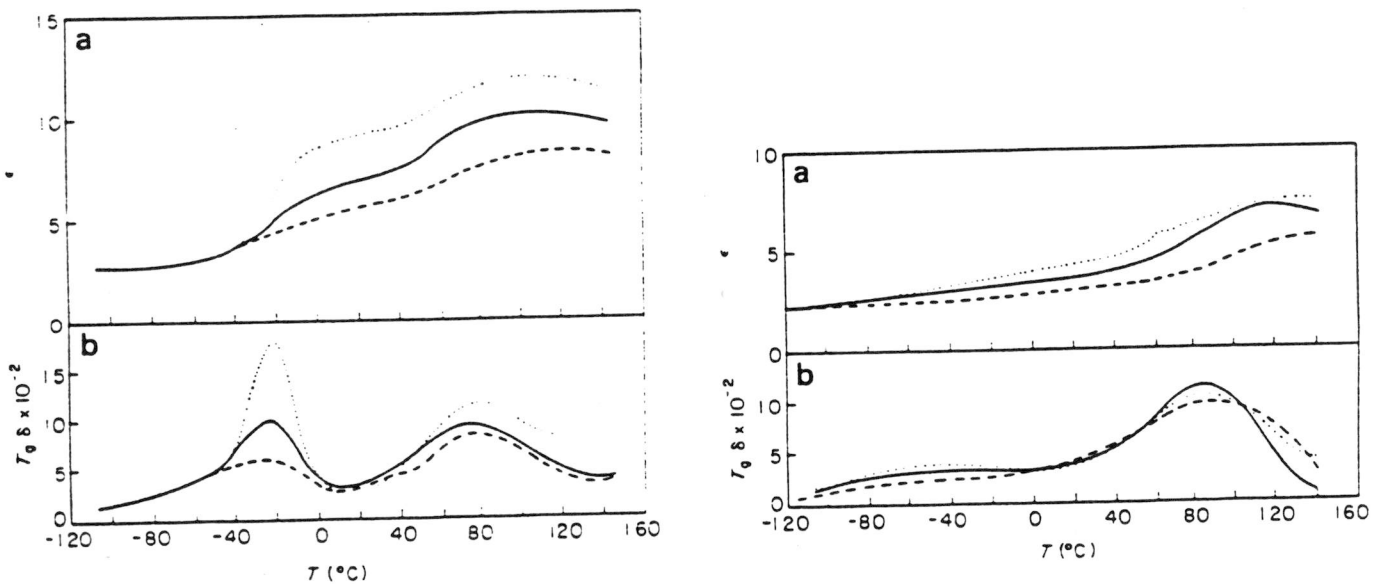
Veel diëlektrisch onderzoek aan blends is uitgevoerd om vast te stellen of een blend mengbaar is. Naito et al. [36] hebben PMMA/SAN mengsels onderzocht met onder andere diëlektrische spectroscopie. Zij vonden een lineair verband tussen de glastemperatuur en de volumefractie PMMA over het gehele samenstellingsgebied. Dit duidt op mengbaarheid van het systeem over het hele samenstellingsgebied.

Sundgren et al. [49] hebben het PVC/PCL systeem onderzocht. Het blijkt namelijk dat PCL de β -relaxatie van PVC onderdrukt [23]. Dit wil zeggen dat bij toenemende PCL hoeveelheden de β -piek van PVC verdwijnt. Sundgren et al. interpreteren deze onderdrukking als een pseudo-crosslink effect veroorzaakt door een sterke specifieke interactie tussen de polaire ester van PCL en PVC.

Pathmanathan et al. [39] hebben onderzoek gedaan aan PBA en PVAc. De verlieshoek van de pure polymeren als functie van de temperatuur bij frequenties van 1 en 10 kHz staat in figuur 8. In figuur 9 zijn de resultaten voor de 50/50 blend weergegeven. Bij 1 kHz vinden de schrijvers drie relaxatieprocessen, nl. bij 124, 248 en 336 K. Tevens rapporteren zij bij lage temperatuur een relaxatieschouder. Ze bedoelen de schouder die bij circa 200 K te zien is. Beneden de α -overgangen (248 en 336 K) vinden twee relaxatieprocessen plaats (nl. bij 124 en 200 K). In figuur 10 zijn deze bij verschillende temperaturen te zien. De piekhoogten van beide overgangen nemen toe met toenemende frequentie. Voor dit opmerkelijke feit wordt geen verklaring gegeven. Het is mogelijk dat de γ -overgang de β -overgang gaat "inhalen" vanwege de hogere activerings-



Figuur 10. Frequentieafhankelijkheid van $\tan \delta$ van het mengsel. De curves zijn gemeten bij de volgende temperaturen in K: A = 119,7; B = 125,0; C = 131,4; D = 138,9; E = 144,6; F = 188,9; G = 193,2; H = 202,1; I = 210,2 en J = 218,3.



Figuur 11. Diëlektrische constante en $\tan \delta$ bij 1 kHz van PVDF/PMMA mengsels als functie van de temperatuur. Gestippeld: 100 % PVDF, getrokken: 90 % PVDF, onderbroken: 80 % PVDF. Gebruikt zijn gewichtspercentages.

Figuur 12. Zie figuur 11 met gestippeld: 60 % PVDF, getrokken: 40 % PVDF, onderbroken: 20 % PVDF.

energie van de γ -piek.

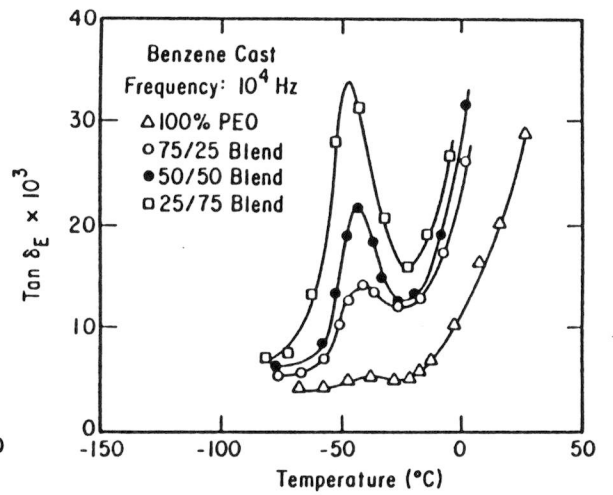
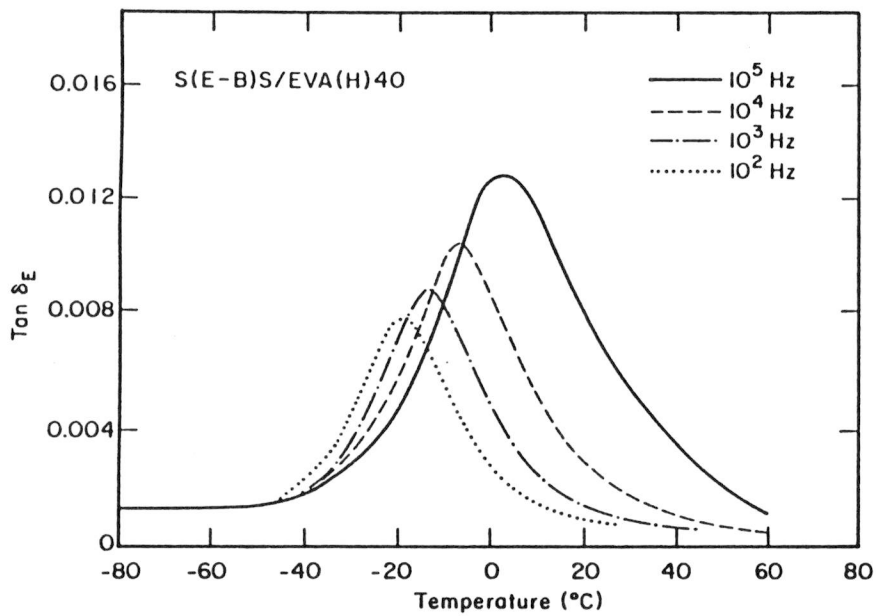
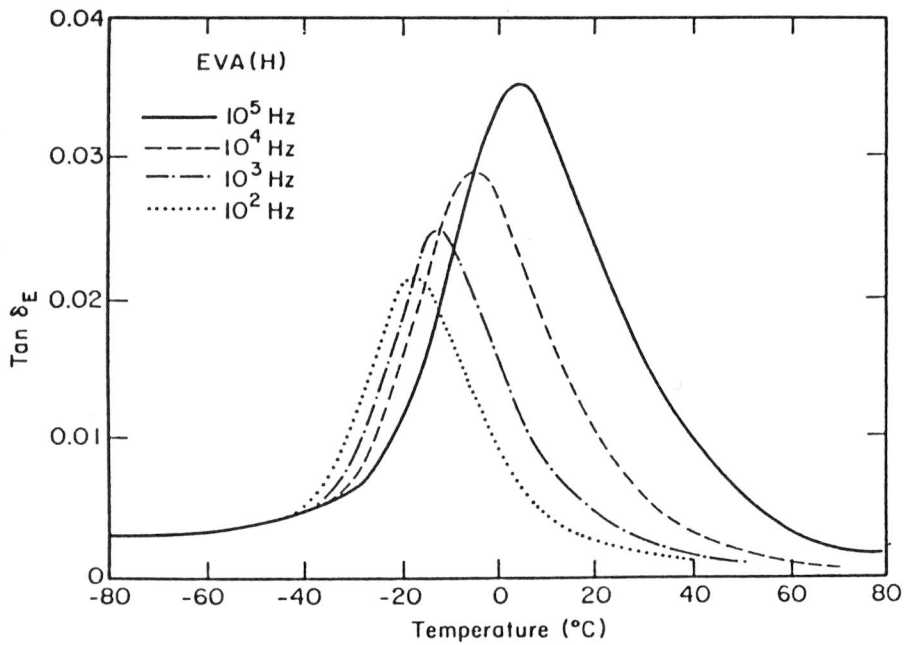
Twee van de pieken in de blend, nl. die bij 248 en 336 K zijn de glasovergangen van het zuivere PBA en PVAc. De piek bij 124 K is de piek bij de laagste temperatuur van PBA zoals in fig 8 te zien is. De schouder bij 200 K in figuur 9 is een combinatie van de schouder bij circa 200 K van PBA en de β -piek van PVAc in figuur 8.

De piekhoogten van de overgangen in het mengsel zijn ongeveer de helft van die van de zuivere polymeren. Dit is ook de verwachting omdat de concentraties van de componenten de helft zijn van die in zuivere toestand. In eerdere onderzoeken [10] zijn aan dit systeem dynamisch-mechanische metingen uitgevoerd. Het blijkt dat alle relaxatieprocessen ook mechanisch waar te nemen zijn.

De α -relaxatie van PVAc in het mengsel is ongeveer 10 K verschoven naar hogere temperaturen ten opzichte van het zuivere PVAc. Dit houdt in dat het mengsel wat van zijn plasticiteit verliest door de aanwezigheid van PBA in de PVAc-fase. Een verklaring voor deze verschuiving wordt in de volgende alinea gegeven

De breedte op halve piekhoogte van de α -piek van PVAc in de blend is 0,8 decaden minder dan in het zuivere polymeer. Voor PBA is dit juist 0,5 decade meer. Dit is het bewijs van de interactie van één ketentype met een ander in de relatief grote gebieden tussen de twee fasen. Bij polymengsels met geringe compatibiliteit wordt de relaxatietemperatuur van één component nauwelijks beïnvloed door de aanwezigheid van de andere component, als de gebieden tussen de fasen waarin het polymeer zijn karakteristieke eigenschappen weer kan aannemen tenminste groot genoeg zijn. Dat betekent dat de geringe toename in temperatuur van de α -piek een gevolg kan zijn van gedeeltelijke menging op moleculaire schaal van de polymeren.

Hahn et al [19] gebruikten onder andere diëlektrische relaxatiemetingen om vast te stellen dat er tussen de kristallijne en amorf gebieden in PVDF/PMMA blends een tussenfase van PVDF bestaat. Zo'n tussenfase kan



Figuur 13. $\text{Tan } \delta$ van EVA als functie van de temperatuur bij verschillende frequenties.

Figuur 14. $\text{Tan } \delta$ van SEBS/EVA 40 als functie van de temperatuur bij verschillende frequenties.

Figuur 15. $\text{Tan } \delta$ van PEO en PEO/EPE mengsels als functie van de temperatuur bij 10 kHz.

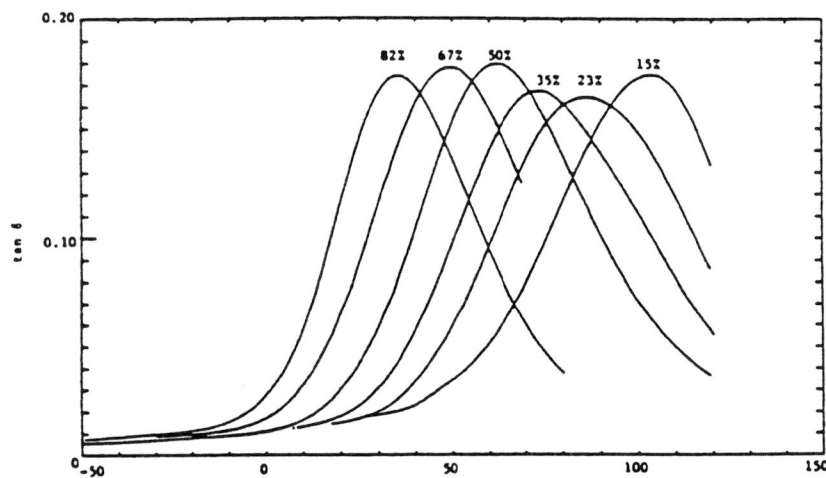
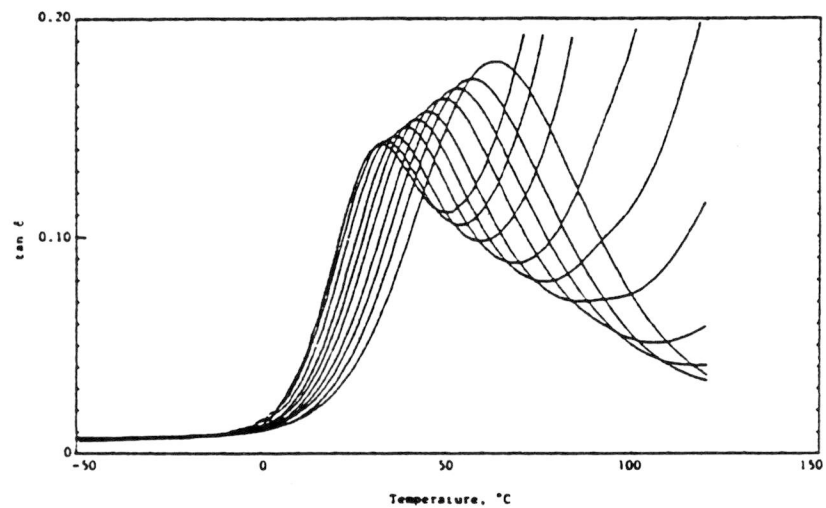
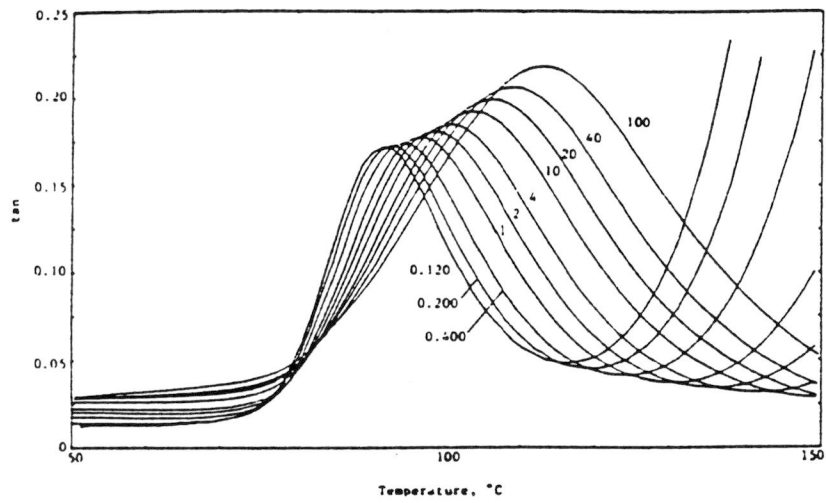
bestaan in semikristallijne polymeren. In de figuren 11 en 12 zijn de diëlektrische relaxatiespectra van de blends weergegeven. Als men aanneemt dat de twee polymeren homogeen worden gemengd in de amorfe gebieden zou men verwachten dat de α -relaxatie met toenemende PMMA-concentratie verschuift naar hogere temperaturen. Dit neemt men echter niet waar. De relaxatiesterkte neemt continu af met toenemende PMMA-concentratie, omdat er minder PVDF aanwezig is. Men mag dus kennelijk niet aannemen dat de twee polymeren homogeen worden gemengd in de amorfe gebieden. Naast de homogeen gemengde component van PVDF/PMMA moet er dus nog een andere component aanwezig zijn. Met behulp van andere metingen concluderen de auteurs dat dit amorf PVDF is.

Mehra et al. [32, 33] hebben eveneens enkele mengsels diëlektrisch onderzocht. De resultaten hebben zij vergeleken met mechanische metingen, zie 4.2. Er werden gewone polymeren met blokcopolymeren gemengd. Eén serie bestond uit blends van EVA met SEBS. Dit zijn allebei copolymeren. De andere serie bestond uit blends van PEO gemengd met EPE.

In figuur 13 is de diëlektrische verlieshoek van zuiver EVA uitgezet tegen de temperatuur bij verschillende frequenties. Er is één relaxatiepiek te zien. Dit is de β -piek waarin alleen de polaire groepen roteren. De relaxatiecurven bij verschillende frequenties voor de SEBS/EVA 40 blend (40 % EVA) zijn te zien in figuur 14. Merk de overeenkomst op met figuur 13. Er zijn geen relaxatiepieken te zien die niet toe te schrijven zijn aan de homopolymeren. Dit zijn de polymeren waaruit de copolymeren zijn opgebouwd. Er treedt dus geen menging op moleculaire schaal op.

Gegevens betreffende de diëlektrische relaxatie van PEO en de PEO/EPE blend bij 10 kHz zijn gegeven in figuur 15. De β -piek schuift op naar hogere temperaturen en neemt toe in sterkte als de hoeveelheid EPE toeneemt. De β -relaxatie is een gevolg van de micro Brownse bewegingen van de PEO-ketendelen. De toename in de verliestangens boven -20 °C is te wijten aan geleidingseffecten.

Rellick en Runt geven in een serie van drie artikelen een verslag van een diëlektrische studie gedaan aan een EVA copolymeren gemengd met PVC.



Figuur 16. $\tan \delta$ van PVC als functie van de temperatuur bij verschillende frequenties (in kHz).

Figuur 17. $\tan \delta$ van 50/50 EVA 70/PVC als functie van de temperatuur bij dezelfde frequenties als in figuur 16.

Figuur 18. Temperatuurafhankelijkheid van $\tan \delta$ van EVA 70/PVC bij 100 kHz. De gewichtspercentages EVA 70 zijn aangegeven.

De interpretatie van hun resultaten had onder meer betrekking op de mengbaarheid en het fasegedrag [42], de verbreding van de verliespieken in het relaxatiespectrum [43] en de geleidingseffecten en elektrodepolarisatie [44]. De verschillende onderwerpen zullen hieronder worden besproken, te beginnen met het eerste artikel [42].

In de mengsels zijn, naast PVC, EVA 45 en EVA 70 copolymeren gebruikt. De getallen staan voor het percentage vinylacetaat dat aanwezig is.

Over EVA/PVC mengsels is al veel gepubliceerd. Er is echter nog steeds geen overeenstemming over de mate van mengbaarheid. In figuur 16 is de verlieshoek ($\tan\delta$) van PVC als functie van de temperatuur bij verschillende frequenties weergegeven. Hier is waar te nemen dat de maxima van de verliescurven altijd naar hogere temperatuur verschuiven met toenemende frequentie.

In deze figuur is ook de toename van de verlieshoek te zien bij hogere temperaturen. De toename wordt veroorzaakt door de geleidingsbijdrage van ionische onzuiverheden. Bij hogere temperatuur worden de onzuiverheden beweeglijker en gaan ze een rol spelen in het relaxatiespectrum. Boven T_g wordt het effect bijzonder sterk.

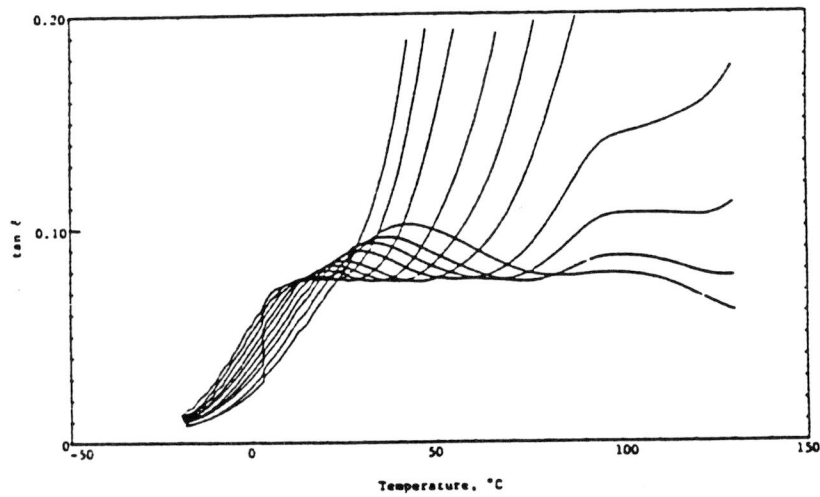
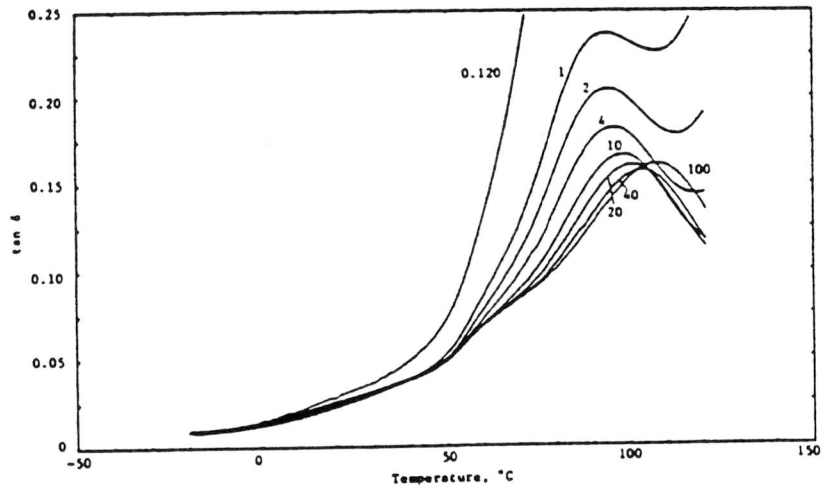
Dit kan aanleiding geven tot problemen wanneer er twee fasen aanwezig zijn omdat bij temperaturen boven de T_g met de laagste temperatuur het geleidingsverlies in de eerste fase zo groot kan worden dat de piek van de tweede fase niet meer valt waar te nemen.

De auteurs hebben de temperatuursafhankelijkheid van de overgangen van de ongemengde polymeren gemeten. Het blijkt dat deze zich zo gedraagt als in 2.2 is beschreven. Voor de α -overgang geldt de WLF-vergelijking en voor overgangen bij lagere temperatuur geldt een Arrheniusverband.

In figuur 17 staan de verliescurven voor de 50/50 EVA 70/PVC blend weergegeven bij dezelfde frequenties als in figuur 16. Het betreft hier proefstukken die tussen zilverelektroden gemeten zijn.

Men ziet onmiddellijk dat het effect van geleidingsverlies in de mengsels nog geprononceerder is dan in de zuivere polymeren. Dit effect wordt later besproken.

In figuur 18 staan de verliescurven bij 100 kHz voor EVA 70/PVC mengsels bij verschillende mengverhoudingen gegeven. Voor elke mengverhouding is



Figuur 19. $\tan \delta$ van 10/90 EVA 45/PVC als functie van de temperatuur bij verschillende frequenties in kHz.

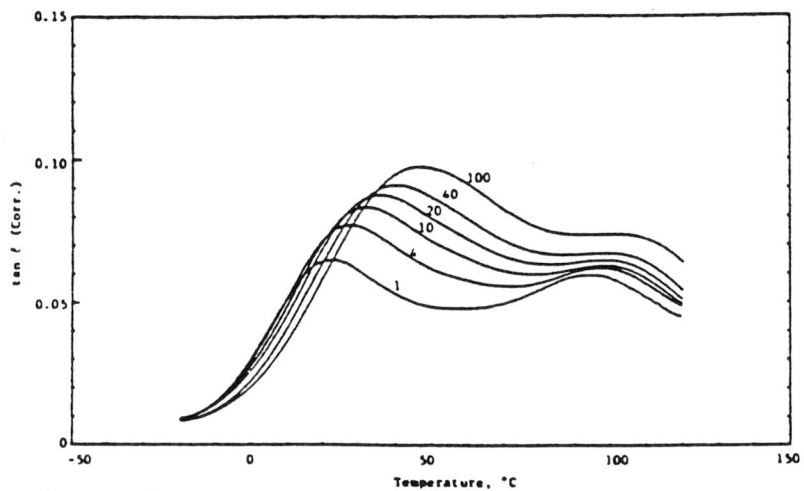
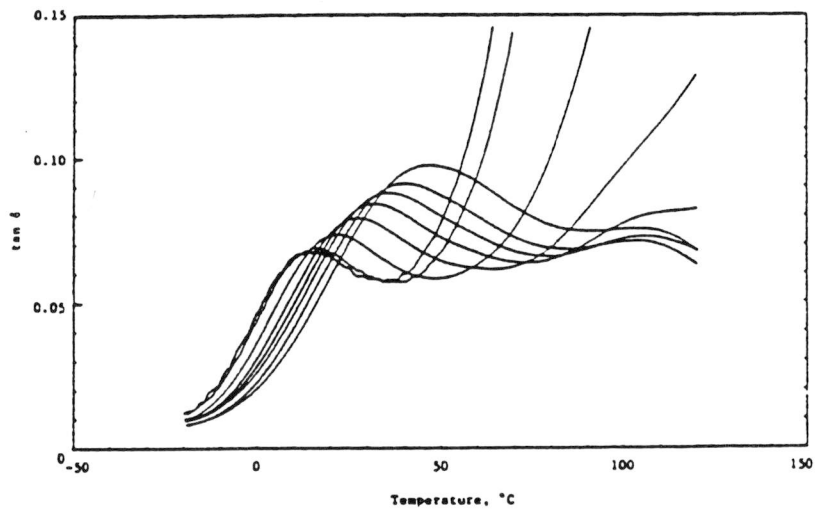
Figuur 20. $\tan \delta$ van 50/50 EVA 45/PVC bij frequenties als in figuur 16.

er een verliespiek te zien waarvan de plaats varieert met de samenstelling. Zoals al eerder gezien in deze paragraaf (Naito et al. [36]) duidt dit op menging op moleculaire schaal.

De auteurs hebben getracht de T_{α} van het mengsel te voorspellen uit de T_{α} 's van de afzonderlijke polymeren met behulp van de Fox-vergelijking (10). Het blijkt dat de Fox-vergelijking bij lage frequenties niet in overeenstemming is met de experimenteel gevonden waarden. De voorspelde waarden zijn te hoog. Bij de hoogste frequenties beschrijft de Fox-vergelijking de resultaten behoorlijk goed. Het feit dat het verschil tussen de Fox-vergelijking en de experimentele waarden toeneemt met afnemende frequentie houdt in dat de Fox-vergelijking een waarde voor de glastemperatuur voorspelt die in slechte overeenstemming is met de dilatometrisch bepaalde T_g . Met een dilatometer meet men volumeveranderingen. Aangezien bij de glasovergang het volume meetbaar verandert, kan met een dilatometer de glasovergangstemperatuur bepaald worden.

Het mengsel met 15 % EVA 70 vertoont een afwijkend gedrag. De Fox-vergelijking voorspelt glasovergangstemperaturen die lager zijn dan experimenteel gemeten. De waarschijnlijke reden hiervan wordt duidelijk uit resultaten van studies naar fasescheiding. Elk mengsel wordt namelijk in vacuüm verwarmd tot 140 °C en daarna afgekoeld tot kamertemperatuur. Alleen het mengsel met 15 % EVA vertoont een verandering in de verliescurve. Er wordt namelijk een tweede verliespiek in de vorm van een relaxatieschouder aan de kant van de lage temperatuur van de hoofdpijk waargenomen bij ongeveer 60 °C. Er wordt eveneens een heel moeilijk detecteerbare schouder waargenomen (30 °C) die duidt op een tweefasensysteem. Nu is ook duidelijk waarom de Fox-vergelijking lagere temperaturen voorspelde dan de experimentele waarden. De werkelijke samenstelling van de fase met de hoogste glastemperatuur bevatte waarschijnlijk meer PVC dan de gemiddelde samenstelling van 85 % PVC. Deze werd echter wel gebruikt om de temperatuur van de α -piek te berekenen.

Hierna komen de EVA 45 mengsels aan bod. Bij mengsels met samenstellingen van 10 tot 35 % EVA zijn twee verliesprocessen te zien. Bij een samenstelling van 10 % EVA is te zien dat een relaxatie bij lage tempe-



Figuur 21. Zie figuur 20. De frequenties 0,4 en 200 kHz zijn weggelaten. Er is gebruik gemaakt van goudelektroden.

Figuur 22. Gecorrigeerde curves van figuur 21. De getallen geven de frequenties in kHz aan.

ratuur te voorschijn komt als een schouder in de belangrijkste verliescurve. Zie figuur 19. Het duidelijkst is deze schouder te zien bij de hogere frequenties waar het geleidingsverlies minimaal is. Met toenemende hoeveelheid EVA worden de verliespieken duidelijker totdat er bij 35 % EVA twee verschillende verliesmaxima waar te nemen zijn bij de hoogste frequenties.

In het 50/50 mengsel is de verliespiek bij lagere temperaturen zelfs overheersend geworden. Zie figuur 20. Het waarnemen van de verliespiek bij de hoogste temperatuur wordt nu ernstig bemoeilijkt door het geleidingsverlies in de EVA-fase. De curve bij 100 kHz laat echter zien dat er nog een tweede verliesproces bij 100 °C is. De piek in de curven van 10, 20 en 40 kHz in figuur 20 bij 100 °C zou op het eerste gezicht gezien kunnen worden als het directe bewijs van een verliespiek bij hogere temperatuur in deze blend. Het gedrag kan evenwel ook veroorzaakt worden door elektodepolarisatie. Dit effect blijkt des te sterker te zijn bij zilver elektroden. Hier wordt later nog op teruggekomen.

Het blijkt dat in het 50/50 mengsel bij de laagste frequentie het totale verlies zeer snel gedomineerd wordt door het geleidingsverlies. Het is een goede benadering om bij 70 °C en hoger het totale verlies te beschouwen als geleidingsverlies. Deze benadering biedt de mogelijkheid om bij de hogere frequenties het geleidingsverlies af te trekken van het totale verlies zodat een netto verlies overblijft. Het geleidingsverlies is namelijk onafhankelijk van de frequentie. Dit netto verlies is dan het gevolg van de dipoolrelaxatie. De onderzoekers hebben deze methode toegepast met goud elektroden. Er zijn met opzet geen zilver elektroden gebruikt vanwege de elektodepolarisatie die dan optreedt. Figuur 21 toont de verliescurven van een 50/50 mengsel met goud elektroden. Figuur 22 geeft de gecorrigeerde verliescurven bij verschillende frequenties.

Er valt nu een duidelijke conclusie te trekken. In de gecorrigeerde curves zijn duidelijk relaxatiepieken te zien die aanwijzing geven voor een tweede fase. Het bestaan van deze tweede fase werd aanvankelijk alleen maar gesuggereerd door de ongecorrigeerde 100 kHz curve.

Zoals eerder genoemd maakt een vergelijking tussen de verliescurven van zuivere polymeren met de gemengde polymeren duidelijk dat het gelei-

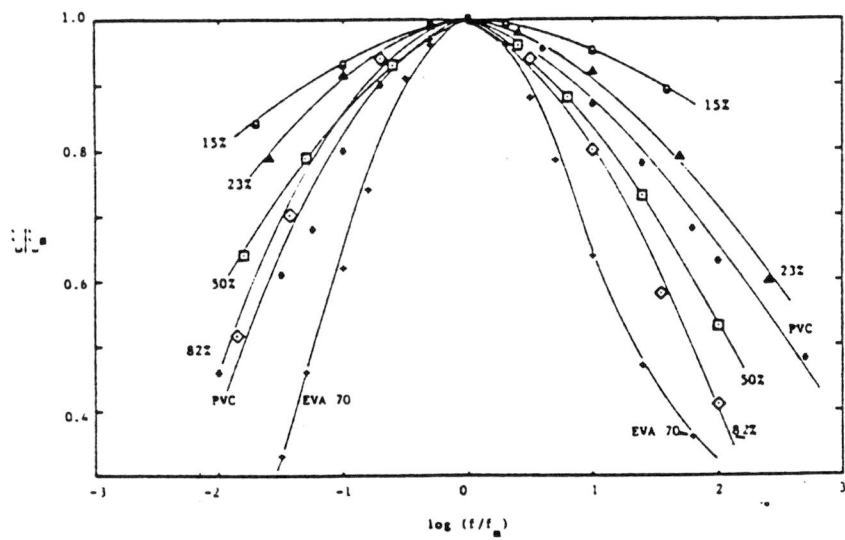
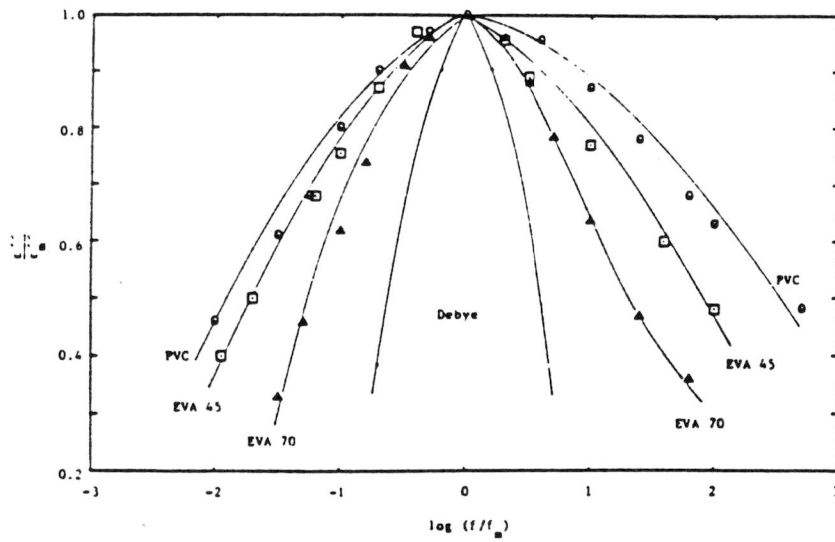
dingseffect sterker is in het mengsel. Aangezien de geleidbaarheid in de EVA copolymeren vrijwel verwaarloosbaar is, impliceert dit dat de voornaamste bron van ladingsdragers in de mengsels het PVC moet zijn. De toegenomen geleidingsbijdrage in de mengsels is verklaard door Shur en Ranby [47] met behulp van gasdoorlaatbaarheidsmetingen.

De aandacht wordt nu gericht op de mengsels die zich aan de rand van het onderzochte samenstellingsgebied bevinden (bijvoorbeeld 5,5 % EVA 45). Deze vertonen maar één relaxatiepiek. De grote afwijking tussen de piektemperatuur bepaald met de Fox-vergelijking en de experimentele waarden is voor een groot deel te wijten aan de aanwezigheid van overgebleven oplosmiddel volgens de auteurs. Dit moet dan wel een sterk polair oplosmiddel zijn. Het is echter niet makkelijk om deze aanwezigheid met één of andere meettechniek aan te tonen.

De auteurs vermoeden dat in mengsels van sterk onevenwichtige samenstellingen (bijvoorbeeld 90/10) de beweeglijkheid voor het oplosmiddel groot is. Het mechanisme zou kunnen zijn dat het oplosmiddel van de glasachtige naar de rubberachtige fase diffundeert gevolgd door een eventuele diffusie het proefstuk uit. Als deze aanname correct is, verwacht men dat het probleem van oplosmiddelrestanten bij hogere fracties minimaal is. Deze verwachting wordt ondersteund door de experimentele resultaten.

Een voordeel van diëlektrische meettechnieken dat te weinig uitgebuit wordt, is de informatie die men kan verkrijgen over intramoleculaire en intermoleculaire wisselwerkingen. Intramolekulaair wil zeggen tussen verschillende molekulen en intermolekulaair wil zeggen binnen hetzelfde molecuul. Rellick en Runt gaan in een vervolgartikel [43] vooral in op **intermoleculaire** wisselwerkingen in mengsels van PVC en EVA.

De breedte van een verliespiek in het frequentiedomein kan alleen maar goed bepaald worden wanneer de verliesfactor ϵ'' wordt gebruikt. Als de verliesfactor als functie van de temperatuur gemeten is bij verschillende frequenties, kan hieruit ook een frequentieafhankelijk verband bij verschillende temperaturen uit geconstrueerd worden. Het gebeurt helaas vaak dat het frequentiebereik dan onvoldoende is om deze constructie



Figuur 23. Genormaliseerde verliescurves van de zuivere polymeren. Ter vergelijking is een Debye curve opgenomen voor een enkele relaxatietijd.

Figuur 24. Genormaliseerde verliescurves van EVA 70/PVC mengsels en van de zuivere componenten.

mogelijk te maken over een groot frequentiegebied. Men kan dan altijd nog een mastercurve construeren door de gedeeltelijke curves bij verschillende temperaturen horizontaal te verschuiven. (temperatuur tijd superpositie)

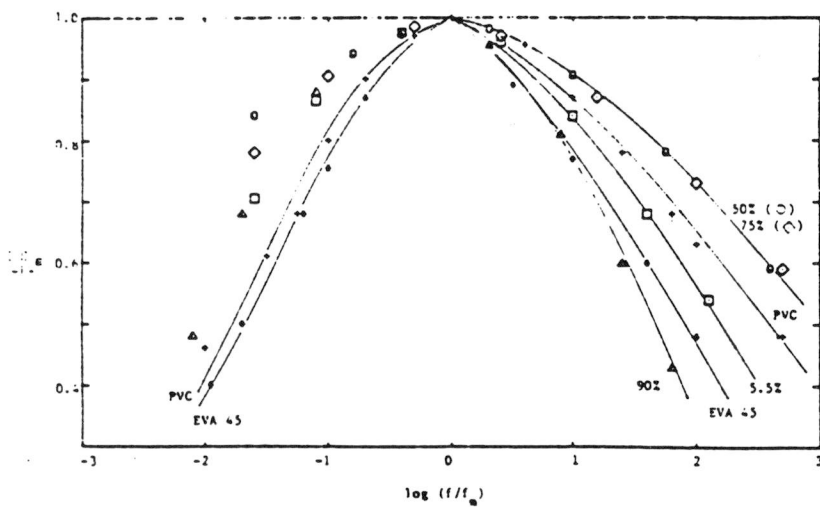
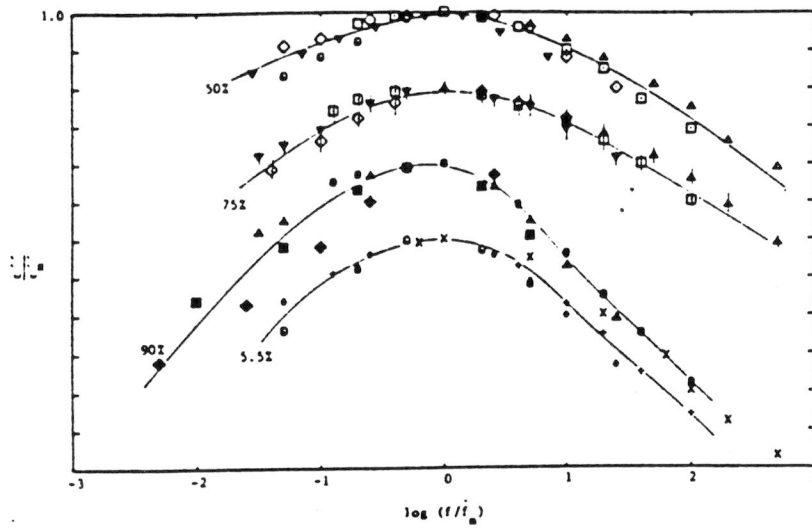
De waarden van ϵ'' verschuiven langs de verticale as door ϵ'' te delen door de waarde op het maximum van de piek ϵ''_{\max} . Deze ingreep heet normaliseren. Normaliseren heeft niet alleen het voordeel dat men curves met verschillende piekmaxima kan combineren, maar het laat ook een directe vergelijking van breedten op verschillende piekhoogten toe.

In figuur 23 is de genormaliseerde verliesfactor voor de α -overgang van de ongemengde polymeren uitgezet tegen de genormaliseerde frequentie (f_m is de frequentie waarbij ϵ'' maximaal is). Ter vergelijking is in deze figuur ook een Debijecurve opgenomen voor een enkele relaxatietijd. De curve van PVC is breder aan de kant van de hoge frequenties. Dit is gewoonlijk het geval voor amorfe polymeren. De theorie van Yamafuji en Ishida [59] verklaart waarom. Met de theorie van Anderson en Ullman [2] die op het vrij volumemodel is gebaseerd, kan het verschijnsel ook verklaard worden.

In figuur 24 worden de curves van de EVA 70/PVC mengsels getoond. De curves van de zuivere polymeren zijn ter vergelijking toegevoegd. De curves met hoge concentraties EVA 70 buigen bij hoge frequenties niet af zoals de curve van EVA 70 zelf wel doet. Het mengsel met 82 % EVA 70 heeft een verliescurve die breder is aan de kant van de lage frequentie. Met toenemende hoeveelheid PVC in de mengsels worden de curves ook steeds breder. Het blijkt ook dat er verbreding plaatsvindt aan de kant van de hoge frequenties.

De conclusie is dat de mengsels met hoog PVC-gehalte in hun asymmetrie op zuiver PVC lijken. De mengsels met hoog EVA 70 gehalte lijken op zuiver EVA.

Wat opvalt, is dat de duidelijke toename in verbreding van de verliescurve verband houdt met de toegenomen tendens tot fasescheiding. De breedte van de curves wordt gewoonlijk gezien als een maat voor de beweeglijkheid van de moleculaire ketens. De auteurs interpreteren de metingen voor de rest niet. Een mogelijke verklaring is de volgende. Als



Figuur 25. Genormaliseerde verliescurves van EVA 45/PVC mengsels. De samenstelling wordt aangegeven in gewichtsprocent EVA 45. De curves van 75, 90 en 5,5 % zijn verticaal verschoven met 0,2, 0,4 en 0,6 schaaldelen terwille van de duidelijkheid.

Figuur 26. Genormaliseerde verliescurves van EVA 45/PVC mengsels en van de zuivere componenten. Er worden gemiddelde waarden van figuur 25 gebruikt.

er sprake is van één fase, liggen ketens van verschillende molekulen in elkaar. Als hun beweeglijkheid toeneemt, kan het zijn dat ketens van hetzelfde molecuul naar elkaar toe bewegen omdat dit energetisch gunstig is. Hierdoor treedt fasescheiding op.

In de figuren 25 en 26 zijn de genormaliseerde curves voor EVA 45/PVC mengsels te zien. Figuur 26 gebruikt de gemiddelde waarden van de temperaturen van figuur 25. Bovendien bevat figuur 26 de curves voor PVC en EVA 45. Dit is gedaan om een duidelijke vergelijking te kunnen maken. De mengsels met 5,5 en 90 % EVA 45 die in het voorgaande besproken artikel [42] één fase bleken te hebben, vertonen de smalste verliescurves. De curves met 50 % en 75 % EVA 45 zijn ongeveer even breed ondanks hun verschil in samenstelling. Voor het overige vertonen de mengsels met EVA 45 net zo'n gedrag als de mengsels met EVA 70.

In het hiervoor besproken artikel van Rellick en Runt [45] konden de curves van $\tan\delta$ tegen de temperatuur geen uitsluitsel geven of het mengsel met 75 % EVA 45 een- of tweefasig was. Figuur 26 geeft de aanwijzing dat dit mengsel zich meer gedraagt als het 50/50 mengsel, dat wil zeggen tweefasig.

Er zal nu getracht worden de mogelijke rol van de interacties in dit mengsel te achterhalen aan de hand van de relaxatiesterkten van de componenten en hun dipooldichtheden. De auteurs gebruiken hiervoor de volgende vergelijking:

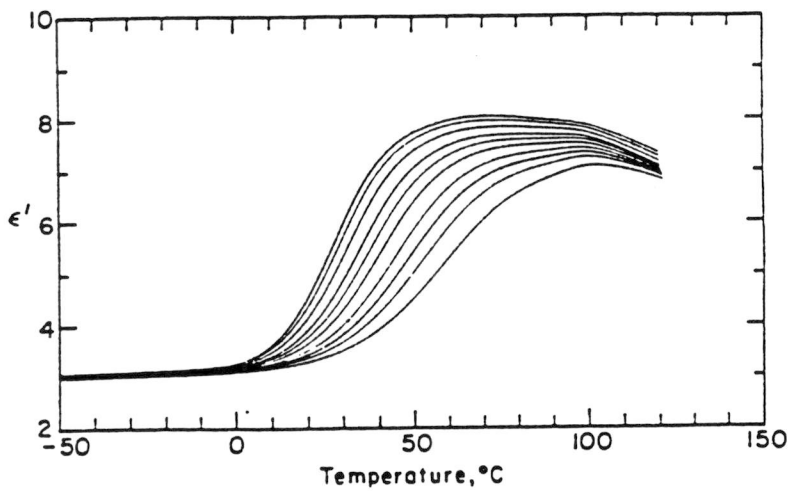
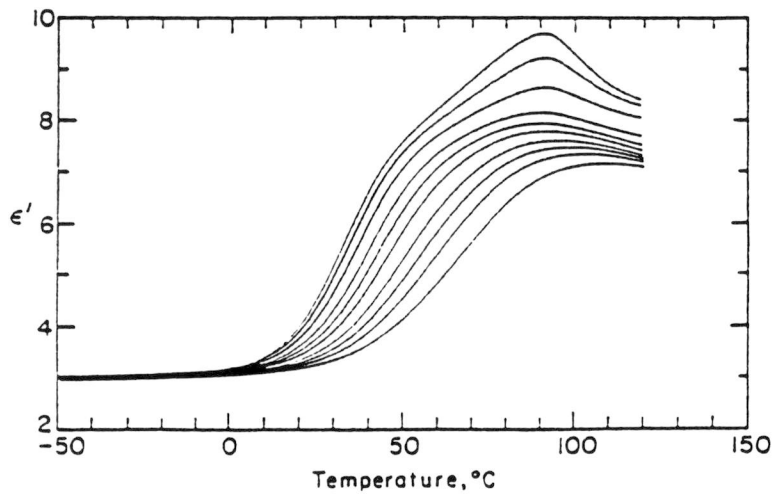
$$\epsilon_r - \epsilon_u = \rho \left\{ \frac{W_1}{\rho_1} (\epsilon_r - \epsilon_u)_1 + \frac{W_2}{\rho_2} (\epsilon_r - \epsilon_u)_2 \right\} \quad (27)$$

Hierin is:

ϵ_r = gerelaxeerde diëlektrische constante (ϵ_s)
 ϵ_u = ongerelaxeerde diëlektrische constante (ϵ_∞)
 ρ = dipooldichtheid van het mengsel

W = gewichtsfractie.

De indices 1 en 2 geven aan of het om de eerste dan wel de tweede component gaat.



Figuur 27. Temperatuursafhankelijkheid van ϵ' van een 50/50 EVA 70/PVC mengsel bij frequenties van figuur 16. Er zijn zilverelektroden gebruikt.

Figuur 28. Zie figuur 27. Nu zijn er aluminiumelektroden gebruikt.

$\epsilon_r - \epsilon_u$ is de relaxatiesterkte. Zie formule (26).

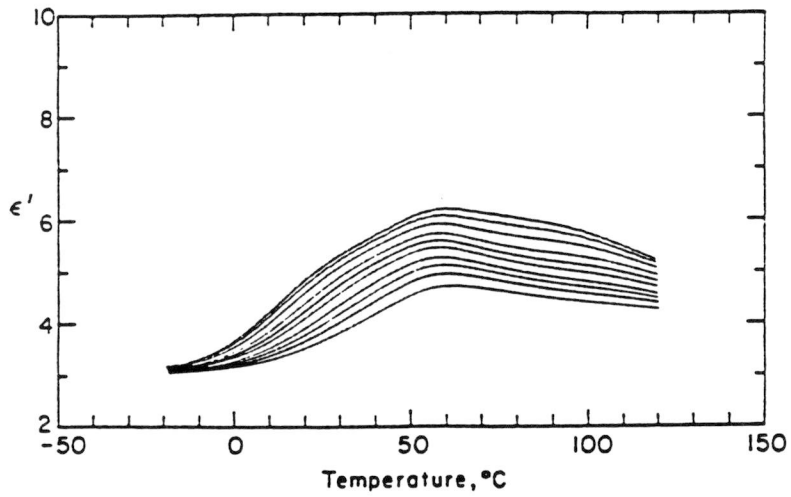
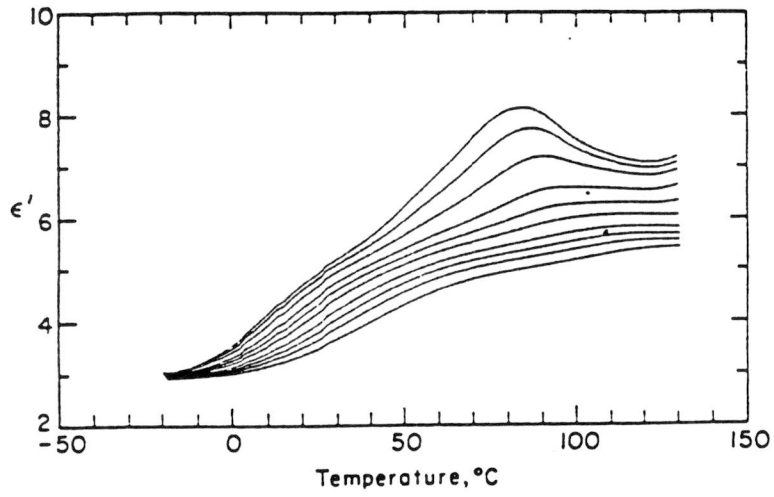
Het blijkt dat mengsels van EVA 70 en PVC relaxatiesterkten vertonen die iets groter zijn dan de berekende relaxatiesterkten. Dit betekent dat mengen leidt tot een geringe toename in de relaxatiesterkte. Dit kan volgens Rellick en Runt niet meteen gezien worden als een maat voor de sterkte van intermoleculaire interacties aangezien zulke interacties een parallelrichten van de dipolen vereisen. Als dipolen parallel liggen aan het veld kan er geen diëlektrische relaxatie gemeten worden.

De conclusie van Rellick en Runt is dat een toename van de breedte van de verliescurve een tendens tot fasescheiding suggereert.

In hun derde artikel in deze reeks gaan Rellick en Runt [44] in detail in op de invloed van de geleidingsbijdrage op diëlektrische metingen aan de mengsels. Het verschijnsel van de elektrodepolarisatie op het diëlektrische gedrag wordt ook besproken. Dit treedt op als geleidende deeltjes niet meer ontladen worden en aanleiding geven tot het opbouwen van ruimtelading bij de elektroden.

Hier wordt nog even herinnerd aan het feit dat het gebruik van zilver elektroden bij de metingen het geleidingseffect sterk doet toenemen. Dit is niet het gevolg van de elektrode zelf maar het blijkt dat extra onzuiverheden worden toegevoerd wanneer zilververf wordt gebruikt. In de figuren 27 tot en met 30 is de elektrodepolarisatie te zien. In de figuren is de diëlektrische constante ϵ' uitgezet tegen de temperatuur voor beide 50/50 mengsels zowel met zilver als aluminium elektroden. Bij de zilverelektroden is de plotselinge toename van ϵ' bij hogere temperaturen en lage frequenties heel duidelijk te zien. Bij de aluminium elektroden treedt dit verschijnsel helemaal niet op.

Zoals reeds genoemd treedt bij elektrodepolarisatie een ophoping van ruimtelading bij de elektroden op. Deze ophoping introduceert een extra capacatieve component in het systeem. De reden waarom de polarisatie juist bij zilver optreedt is gelegen in het feit dat het materiaal waarvan de zilverelektrode is gemaakt in feite een composiet, een mengsel is



Figuur 29. Temperatuursafhankelijkheid van ϵ' van een 50/50 EVA 45/PVC mengsel bij frequenties van figuur 16 en bij gebruik van zilverelektroden.

Figuur 30. Zie figuur 29. Nu zijn er aluminiumelektroden gebruikt.

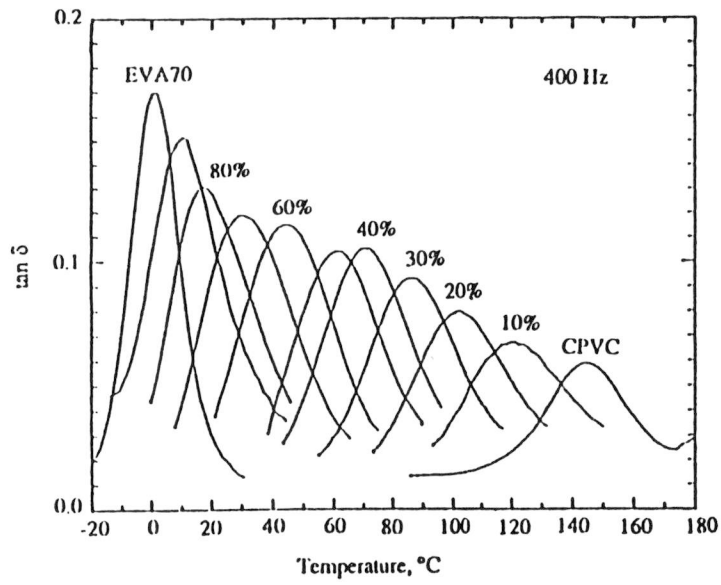
van zilverpoeder en een polymeer. Grote lokale concentraties van dit polymeer kunnen leiden tot isolerende gebieden op het elektrodeoppervlak. Het is duidelijk dat de ophoping van ruimtelading de ionenstroom zal verminderen. Door de elektrodepolarisatie vermeerderd ϵ'' eveneens als gevolg waarvan de verliestangens ook door de polarisatie wordt vergroot.

Bij het bestuderen van figuur 20 blijkt dat bij frequenties van 10 en 20 kHz grote stijgingen in de curven optreden. Deze figuur heeft betrekking op een mengsel met 50 % EVA 45. Het eveneens met zilveren elektroden bedekte mengsel van 50 % EVA 70 vertoont dit gedrag niet. De figuren 27 en 29 tonen dat de grootte van het effect van de elektrodepolarisatie op ϵ' ongeveer hetzelfde is voor de twee verschillende mengsels. Dit betekent dat de stijgingen in de curven van de EVA 45 mengsels niet door de elektrode-effecten alleen verklaard kunnen worden. Bovendien kan het gedrag van de $\tan\delta$ curves in dit gebied van hoge temperaturen niet verklaard worden door een of andere dipoolrelaxatie. Dit werd volgens de auteurs duidelijk toen de afbuigingen van de curves bij lagere frequentie in detail werden onderzocht. Deze twee feiten leiden tot de conclusie dat de onzuiverheden afkomstig uit de zilververf heel anders met de EVA 45/PVC mengsels reageren dan met de EVA 70/PVC mengsels.

Aangezien het 50/50 EVA 45 mengsel uit twee fasen bestaat [42] speculeren de onderzoekers dat de geleiding van de onzuiverheden uit de zilververf aanleiding geeft tot polarisatie op de fasegrensvlakken: het zogenaamde Maxwell-Wagner effect.

Praktisch kan deze polarisatie vermeden worden door het gebruik van opgedampte goud of aluminium elektroden.

Zoals al eerder gebleken kan bij hoge temperaturen en lage frequenties het totale verlies gelijkgesteld worden aan het geleidingsverlies. Dit was de basis voor het berekenen van de gecorrigeerde verliescurves in het eerste artikel van Rellick en Runt [42]. De berekening voldeed alleen maar als er geen elektrodepolarisatie was. De onderzoekers berekenen in dit artikel ook de gecorrigeerde verliescurves als er wel elektrodepolarisatie plaatsvindt, dat wil zeggen bij zilverelektroden. Een belangrijk principe bij de berekening is dat elektrodepolarisatie als



Figuur 31. $\tan \delta$ van EVA 70/CPVC mengsels bij een frequentie van 400 Hz.

het ware een extra capaciteit opwekt. Op de berekening wordt verder niet ingegaan.

Een belangrijke conclusie is dat sommige elektrodematerialen kennelijk elektrodepolarisatie veroorzaken. Deze elektrodepolarisatie wordt zichtbaar door een toename in de diëlektrische constante met afnemende frequentie.

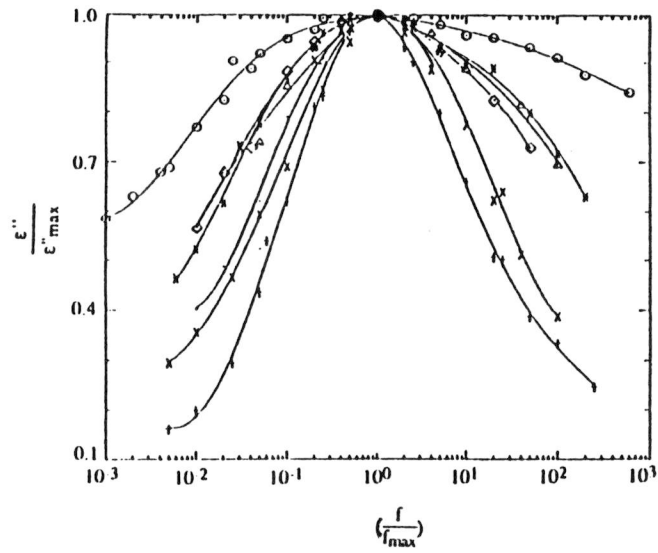
Angeli en Runt [3] hebben blends van EVA en CPVC onderzocht. In figuur 31 zijn de curves voor $\tan \delta$ uitgezet tegen de temperatuur voor verschillende samenstellingen. Voor alle mengverhoudingen wordt één enkele α -overgang waargenomen. Dit suggereert dat CPVC en EVA 70 een homogeen mengsel vormen over het hele samenstellingsgebied.

Het gedrag van de EVA 45/CPVC mengsels lijkt erg veel op het bovenbeschrevene. Ook hier is mengbaarheid over het hele samenstellingsgebied aangetoond. Dit in schril contrast met de analoge EVA 45/PVC blends die bij ongeveer gelijke verhoudingen slechts gedeeltelijk mengbaar zijn.

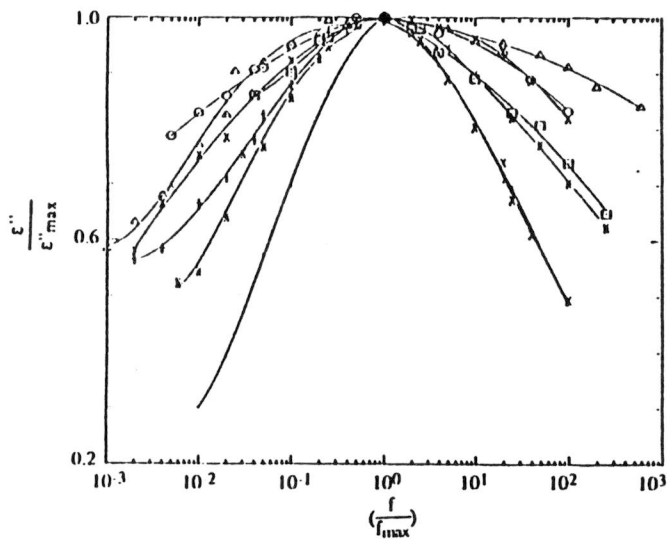
In navolging van Rellick en Runt [43] gaan de auteurs in op de breedte van de genormaliseerde verliescurves. Genormaliseerd wil zeggen dat de verliespermittiviteit (ϵ'') gedeeld wordt door de waarde van de maximale verliespermittiviteit (ϵ''_{\max}). Hoe breder de genormaliseerde verliescurve, des te minder homogeen het mengsel is op moleculaire schaal.

De genormaliseerde verliescurven van EVA 70/CPVC zijn te zien in figuur 32. Te zien is dat de curve van CPVC zeer breed is, waarschijnlijk duidend op heterogeniteiten in de samenstelling. Deze heterogeniteiten kunnen optreden want CPVC is te beschouwen als een random copolymeer. Er is dus geen menging op moleculaire schaal. Voor EVA 45/CPVC wordt net zo'n soort algemeen verloop waargenomen. Zie figuur 33.

Ter verdere analyse van deze curven zijn de breedten op $\frac{8}{10}$ piekhoogte (omdat de CPVC-piek zo breed is) gemeten en vergeleken met de waarden die berekend zijn gebaseerd op een lineaire combinatie van de piekbreedten van de afzonderlijke componenten.



○ CPVC; △ 10%
 EVA 70; ◇ 30% EVA 70; • 50% EVA 70; * 70% EVA 70; X
 90% EVA 70; + EVA 70.



△ CPVC; ○ 10%
 EVA 45; □ 30% EVA 45; • 50% EVA 45; X 70% EVA 45;
 + 90% EVA 45; • EVA 45.

Figuur 32. Genormaliseerde verliescurves van EVA 70/CPVC mengsels.

Figuur 33. Genormaliseerde verliescurves van EVA 45/CPVC mengsels.

Het resultaat is dat mengsels die 50 % of minder EVA 70 bevatten veel smallere pieken hebben dan men zou verwachten. Bij hogere percentages EVA 70 zijn de pieken juist breder dan verwacht. Dit zou betekenen dat mengsels die 50 % of minder EVA 70 bevatten beter op moleculaire schaal gemengd zijn dan mengsels met hogere percentages EVA 70.

De auteurs bepalen tevens de verhoudingen van de relaxatiesterkten. Deze kunnen gebruikt worden als maat voor de dipoolinteracties in de blends. Men kan de relaxatiesterkte berekenen met formule (27).

Vergelijking van de berekende waarden met de gemeten waarden geeft een maat voor het effect dat mengen heeft op het effectieve dipoolmoment in de zuivere componenten. Dit omdat de berekende relaxatiesterkte veronderstelt dat er geen interacties plaatsvinden tussen de componenten bij het mengen.

HOOFDSTUK 4 DYNAMISCH-MECHANISCHE RELAXATIE

4.1 theorie [5, 35, 37, 53]

Dynamisch-mechanisch wordt relaxatie vaak onderzocht met behulp van sinusvormige deformaties in afschuiving (of buiging of rek). Als σ de spanning en γ de afschuifhoek is, wordt dit als volgt weergegeven:

$$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t \quad (28)$$

γ_0 is de amplitude van de afschuifhoek.

De bijbehorende spanning loopt in fase voor met een hoek δ waarvoor geldt dat $0 < \delta < \frac{\pi}{2}$. We krijgen dan:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \\ &= \sigma_0(\sin \omega t \cos \delta + \cos \omega t \sin \delta) \\ &= \gamma_0(G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \end{aligned} \quad (29)$$

waarin

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad \text{de opslagmodulus en} \quad (30)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad \text{de verliesmodulus is.} \quad (31)$$

Hieruit volgt meteen:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (32)$$

Voor de wiskundige beschrijving is het handiger over te gaan op complexe notatie:

$$G^* = G' + iG'' \quad (33)$$

We definiëren nu een complexe compliantie als [35]:

$$J^* = (G^*)^{-1}. \quad (34)$$

Dit leidt tot

$$J^* = J' - iJ''. \quad (35)$$

De responsie van een viscoelastisch materiaal op een periodieke mechanische kracht is analoog aan de responsie op een elektrisch veld wanneer J^* voor ϵ^* wordt gebruikt [20]:

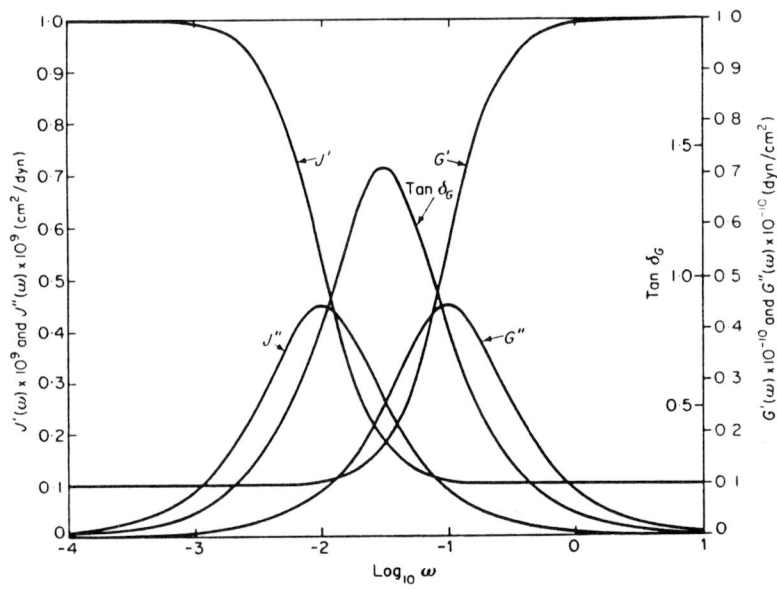
$$J' = J_{\infty} + \frac{J_0 - J_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (36)$$

$$J'' = \frac{J_0 - J_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (37)$$

$$\tan \delta = \frac{J''}{J'} = \frac{J_0 - J_{\infty}}{J_0 + J_{\infty} + \omega^2 \tau^2} \omega \tau \quad (38)$$

Hierin zijn J_0 en J_{∞} respectievelijk de gerelaxeerde (bij $t = \infty$) en ongerelaxeerde (bij $t = 0$) complianties. Let op de analogie met de Debye-vergelijkingen (vergelijkingen (23) en (24)). Ofschoon de beschrijving van het mechanische gedrag met de compliantie analoge formules oplevert als bij diëlektrische relaxatie, wordt in de praktijk met de afschuifmodulus G gewerkt, omdat dit makkelijker voor te stellen is. J , G en $\tan \delta$ als functie van de frequentie zijn weergegeven in figuur 34.

Dynamisch-mechanische metingen kunnen net als diëlektrische metingen een groot frequentiegebied bestrijken maar zij falen voor die bewegingen waarbij volledig equivalente posities in het molecuul worden ingenomen, zoals bijvoorbeeld met sommige rotaties het geval kan zijn [37]. Een voordeel is dat de polymeren niet polariseerbaar behoeven te zijn. In de



Figuur 34. J, G en $\tan \delta$ als functie van de frequentie voor een enkele relaxatie.

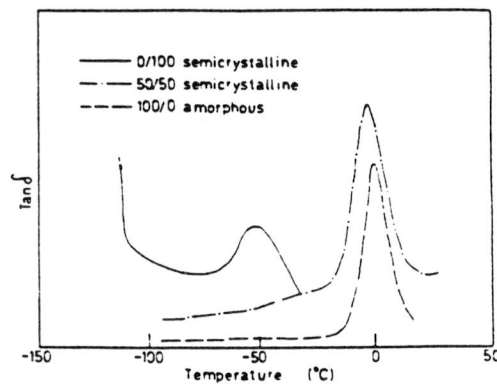
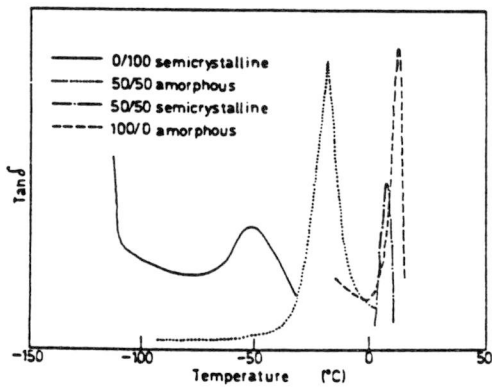
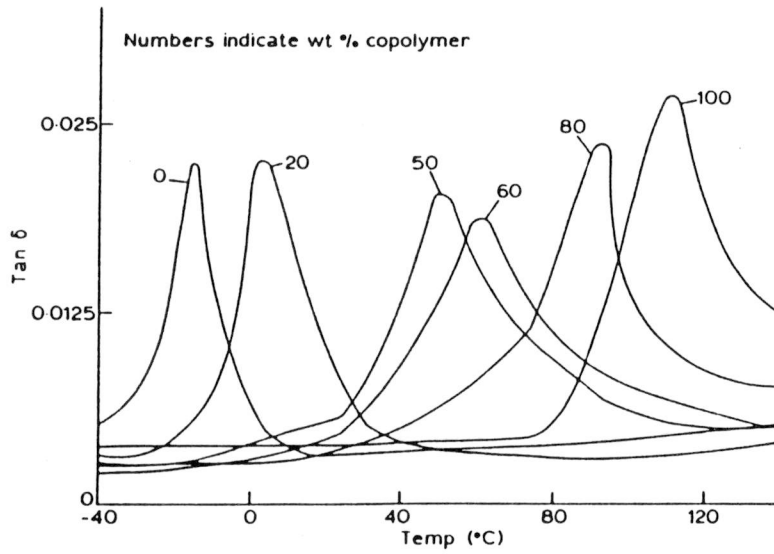
praktijk worden dynamisch-mechanische metingen over een uitgebreid temperatuurgebied gedaan. Men spreekt zowel over Dynamisch Mechanische Thermische Analyse (DMTA) als over DMA. In de praktijk worden de begrippen door elkaar gebruikt. Volgens Wetton et al. [55] heeft DMTA het vermogen om alle secundaire bewegingsovergangen bij lage temperaturen te ontdekken, die invloed hebben op de slageigenschappen.

4.2 dynamisch-mechanische relaxaties in polymeermengsels

Wetton et al. [55] en Wetton en Corish [54] hebben dynamisch mechanische metingen voornamelijk gebruikt om de compatibiliteit van polymeermengsels te testen. Wanneer de componenten mengbaar zijn, wordt een enkele verliespiek gevonden voor de gecombineerde processen. Deze piek ligt tussen de verliespieken voor de afzonderlijke componenten en verandert systematisch met de samenstelling van het mengsel. Een voorbeeld is in figuur 35 gegeven. Door de menging ontstaat er als het ware één nieuwe fase met bijbehorende glasovergangspiek. De eigenschappen van de nieuwe fase liggen tussen die van de oorspronkelijke componenten in als gevolg waarvan de glasovergang ook tussen die van de afzonderlijke componenten in ligt.

Defieuw et al. [13] hebben de mengbaarheid en morfologie van CPE/PCL mengsels onderzocht met behulp van onder andere dynamisch-mechanische analyse. De mengbaarheid in de smelt is onderzocht als functie van zowel het chloorgehalte van CPE als de temperatuur. In figuur 36 zijn enkele dynamisch-mechanische metingen aan de blends weergegeven. (Het chloorgehalte van CPE is 49,1 %). Hieruit blijkt dat de blend mengbaar is daar er maar één glasovergang is te zien midden tussen die van de zuivere componenten in. De $\tan\delta$ -piek verschuift naar hogere temperaturen door kristallisatie van PCL waardoor er een verandering in samenstelling van de amorfe fase plaatsvindt.

Als het chloridegehalte in CPE beneden 42,1 gewichtsprocent komt, ontstaat er een gedeeltelijk mengbaar systeem, zo tonen de auteurs aan. In de dynamisch-mechanische experimenten is maar één $\tan\delta$ -piek waar te nemen. Zie figuur 37. Deze correspondeert met de glasovergang van de



Figuur 35. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van polyepichloorhydrine met een PMMA/methacrylonitril copolymeer.

Figuur 36. $\tan \delta$ van CPE 49,1/PCL mengsels. PCL is semikristallijn.

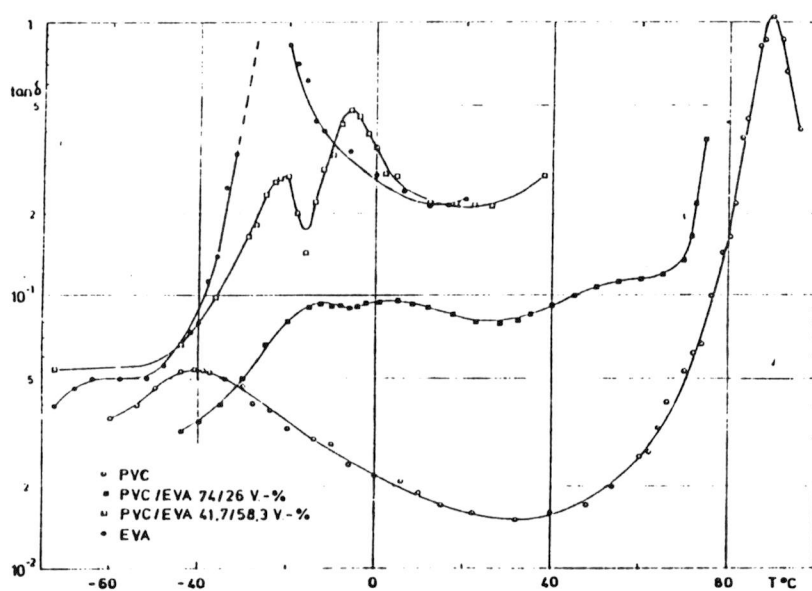
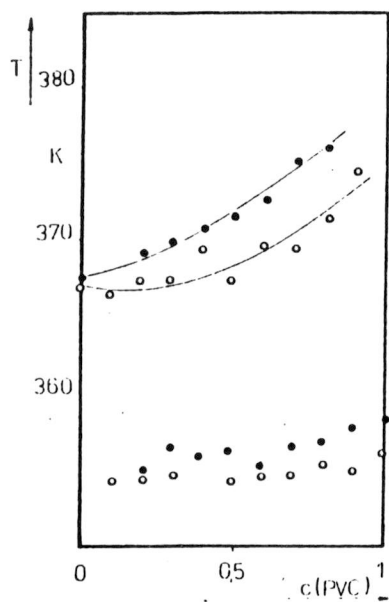
Figuur 37. $\tan \delta$ van CPE 35,6/PCL mengsels.

CPE-rijke fase. De glasovergang in de PCL-rijke fase is niet gemakkelijk te detecteren tengevolge van de hoge mate van kristalliniteit van deze fase.

Relaxatieprocessen in mengsels kunnen worden beïnvloed door verschijnselen die zich aan het grensvlak van de componenten afspelen. Deze verschijnselen zijn bijvoorbeeld diffusie en vorming van bolletjes polymeer. Heel vaak werd door deze verschijnselen een toename in glastemperatuur gevonden. Deze resultaten geven de mogelijkheid aan om inlichtingen over structuur en eigenschappen te verkrijgen door metingen van relaxatieprocessen. Dit laatste hebben Tanneberger et al. [50] gedaan.

Zij gebruikten hiertoe onder andere DMTA en DSC metingen. Het systeem PVC/PS werd onderzocht. In figuur 38 is de afhankelijkheid van de glastemperatuur en de temperatuurmaxima van de verliesmoduli als functie van de PVC concentratie in het mengsel uitgezet. Er is een duidelijke scheiding in de hoogtes van de T_g van beide componenten waar te nemen. Er blijven twee afzonderlijke glastemperaturen bestaan. Tegelijkertijd is de positie van de T_g van PS wel van de concentratie van PS afhankelijk. Dit wijst op een structuur van PVC-deeltjes gedispergeerd in een continue PS-fase. De auteurs concluderen dit op grond van polymeer-vulstof mengsels die een soortgelijk gedrag vertonen.

Leps et al. [29] vonden dat dynamisch mechanische metingen aanwijzingen leveren voor het bestaan van een fasegrenslaag in meergefasystemen. Het volume dat de fasegrenslaag inneemt, hangt samen met de vorm van het relaxatiespectrum. Het onderzochte systeem is PVC/EVA 40. De auteurs konden twee sterk naar elkaar verschoven pieken waarnemen, zie figuur 39. De verschuiving van de pieken in figuur 39 naar elkaar wijst erop dat de componenten gedeeltelijk mengbaar zijn op moleculaire schaal. Voorts is in figuur 39 bij het mengsel van 26 volumeprocent EVA een tussenpiek net boven 0°C te zien die in het twaalfprocentige mengsel nog als schouder aanwijsbaar is. De curve van het twaalfprocentige mengsel is niet aangegeven. De verschuiving van de pieken hangt samen met een verkleining van de diameter van de PVC deeltjes van 500 nm naar 50 nm. Als de diameter van de deeltjes afneemt, neemt het volume dat de grens-



Figuur 38. Concentratieafhankelijkheid van de maxima van G'' (o) van PVC/PS.

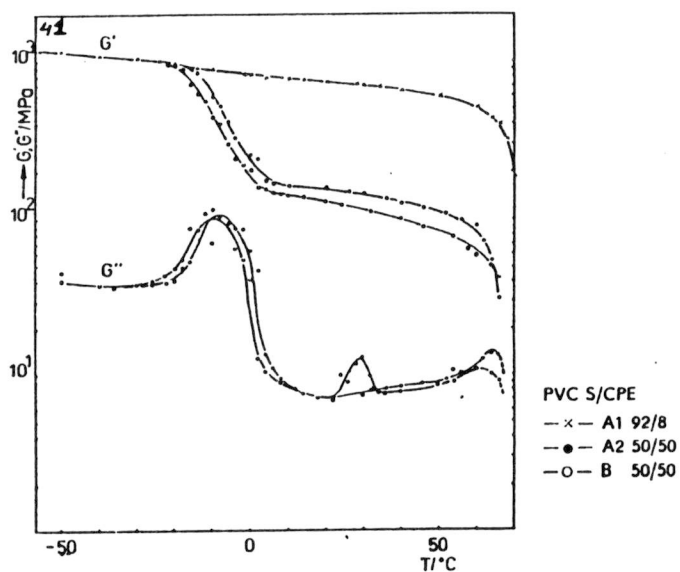
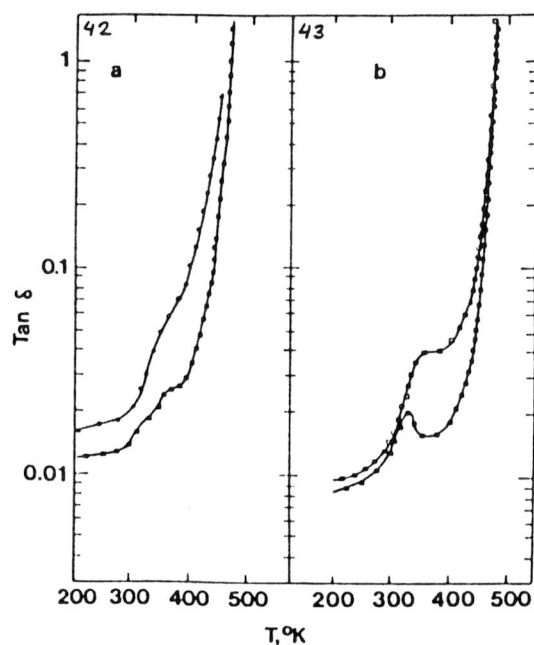
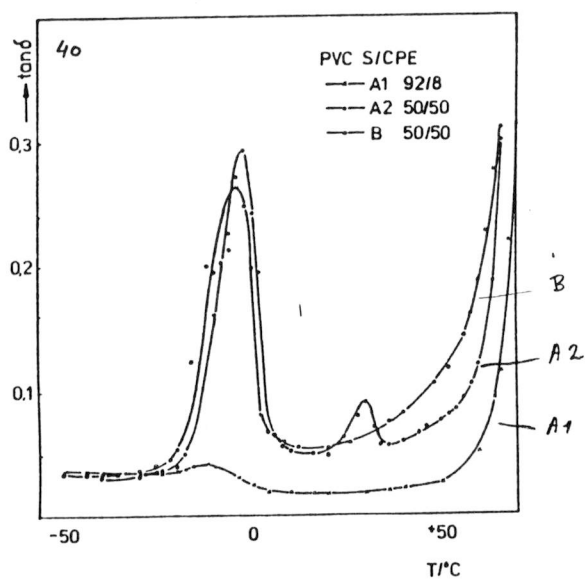
Figuur 39. $\tan \delta$ als functie van de temperatuur van PVC/EVA 40 mengsels.

vlakken innemen toe. De verkleining van de deeltjes is met TEM-metingen bevestigd.

Er is ook nog onderzoek gedaan aan PVC/CPE mengsels. De verlieshoek en dynamische moduli zijn weergegeven in de figuren 40 en 41. De tussenpiek bij 30 °C die waar te nemen is in een 50/50 mengsel wordt veroorzaakt door de tussenfase tussen de twee polymeren. De auteurs concluderen, mede aan de hand van TEM en GPC metingen dat het bestaan van een fasegrenslaag zich uit in verschuivingen van de glastemperaturen naar elkaar toe en in sommige gevallen in het optreden van een tussenpiek in de curven van de verliesmoduli. De auteurs geven het niet aan maar waarschijnlijk ontstaat de tussenpiek door gedeeltelijke menging op moleculaire schaal. Bij volledige menging op moleculaire schaal ontstaat er immers alleen een tussenpiek

Fried et al. [17] gingen uit van PPO en mengden dat met andere polymeren. Vervolgens bekeken zij met dynamisch mechanische en DSC metingen welke mengsels compatibel waren. Zij onderzochten onder andere PPO/PS8MA. Het dynamisch-mechanische spectrum van deze blends wordt geïllustreerd in figuur 42. De schouder die te zien is aan de lage temperatuurkant van de belangrijkste α -relaxatie duidt op de aanwezigheid van een PS8MA-rijke fase waarvan de α -relaxatie gedeeltelijk de α -relaxatie van een PPO-rijke fase overlapt. Deze schouder wordt een duidelijke piek in het geval van mengsels van PPO met PSMA copolymeren met een hoger methacrylaatgehalte. Zie figuur 43. Het hogere methacrylaatgehalte blijkt dus de piekhoogte te doen toenemen. De conclusie is dat het criterium dat het waarnemen van één T_g wijst op mengbaarheid van een mengsel heel voorzichtig gehanteerd moet worden omdat er in het geval van PS8MA één piek werd waargenomen en er toch geen sprake van mengbaarheid op moleculaire schaal was.

In 3.2 werden de diëlektrische metingen van Mehra et al. [32, 33] al besproken. Hieronder worden de dynamisch-mechanische metingen besproken. Het eerste onderzochte systeem is SEBS/EVA. De opslagmoduli als functie van de temperatuur bij een frequentie van 3,5 Hz worden getoond in figuur 44. De bijbehorende verliestangenten staan in figuur 45. Het is interessant op te merken dat de diëlektrische verliescurve van EVA (fig-



Figuur 40. $\tan \delta$ als functie van de temperatuur van PVC/CPE mengsels.

Figuur 41. Opslag- en verliesmodulus als functie van de temperatuur van PVC/CPE mengsels.

Figuur 42. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van PPO/PS8MA. De gewichtsfracties copolymeer bedragen: $\blacksquare = 0,1$; $\bullet = 0,25$.

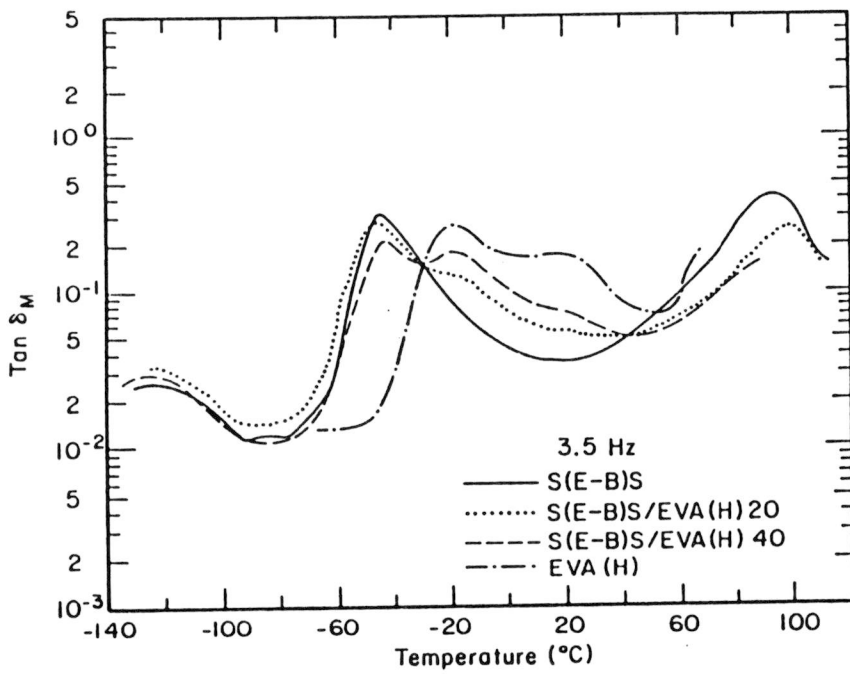
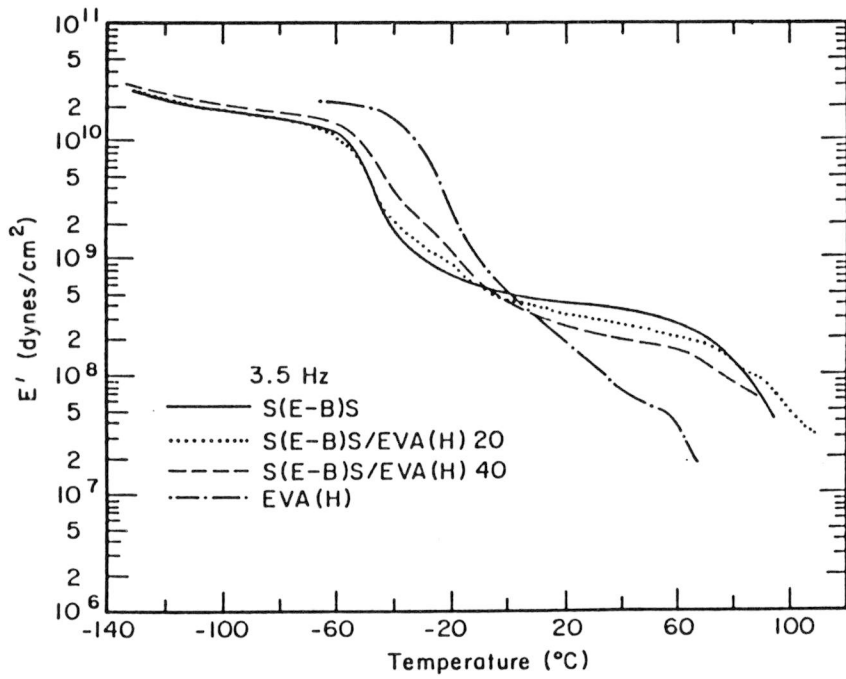
Figuur 43. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van PPO/PS14MA bij gewichtsfracties copolymeer: $\blacksquare = 0,1$ en $\square = 0,2$.

uur 13 in 3.2) slechts één piek bevatte terwijl de mechanische verliescurve nog een piek vertoont bij 20 °C. Deze wordt veroorzaakt door de α -relaxatie van de PE-segmenten in EVA. Deze beweging is niet diëlektrisch te meten aangezien methyleengroepen apolair zijn. Ook is te zien dat de verliescurven van de mengsels in feite samengesteld zijn uit de verliescurven van de twee polymeren. Het feit dat alle relaxaties van de twee polymeren zichtbaar zijn in de mengsels geeft aan dat EVA hoogstwaarschijnlijk gedispergeerd is als afzonderlijke microdomeinen.

Figuur 46 toont het relaxatiegedrag van een ander polymeermengsel namelijk PEO en EPE. Uitgezet zijn de dynamische opslag- en verliesmoduli bij 110 Hz als functie van de temperatuur. De opslagmoduli zijn het hoogst voor zuiver PEO en worden lager naarmate het EPE aandeel toeneemt. Bij -60 °C neemt de modulus sterk af hetgeen karakteristiek is voor glasovergangen. De tweede afname in de moduli bij 60-70 °C wordt geassocieerd met het smelten van kristallieten van PEO. Dit moet wel want het blokcopolymeer EPE is namelijk niet kristallijn.

De verliestangenten bij 110 Hz staan in figuur 47. De toename in $\tan\delta$ aan de kant van de hoge temperatuur werd eveneens veroorzaakt door het smelten van PEO kristallieten. De verliespiek van PEO bij -50 °C wordt veroorzaakt door β -relaxatie tengevolge van micro Brownse bewegingen van de PEO ketens. De β -pieken nemen in sterkte toe en verschuiven naar lagere temperaturen met toenemend EPE gehalte. Dit is waarschijnlijk toe te schrijven aan het glasovergangsproces van de PPO blokken die aanwezig zijn in EPE.

Over een temperatuursgebied van -150 tot 220 °C hebben Ceccorulli et al. [11] mengsels van PVDF en PVP onderzocht. Figuur 48 toont de verliestangens van PVP als functie van de temperatuur. De gebroken curve heeft betrekking op een proefstuk dat bewaard is onder normale omstandigheden; de getrokken curve heeft betrekking op een proefstuk dat bewaard is in droge lucht. Het droge PVP vertoont alleen maar een α -relaxatie terwijl de proefstukken die bij kamertemperatuur bewaard zijn ook nog een β -relaxatie vertonen. De intensiteit en plaats daarvan hangen af van de hoeveelheid geabsorbeerd water. Tevens vertonen deze zelfde proefstukken nog een brede schouder boven kamertemperatuur tengevolge van het verlies



Figuur 44. Opslagmoduli als functie van de temperatuur van SEBS/EVA bij een frequentie van 3,5 Hz.

Figuur 45. $\text{Tan } \delta$ als functie van de temperatuur van SEBS/EVA bij een frequentie van 3,5 Hz.

van water.

Figuur 49 geeft het relaxatiespectrum weer van gesputgiete PVDF/PVP mengsels. De mengsels met PVP concentraties groter dan 40 % vertonen een grote α -piek ($\tan \delta > 1$). Met toenemend PVP gehalte neemt de overgangstemperatuur en de piekhoogte toe. Hieruit volgt dat er menging op moleculaire schaal optreedt. Als de PVP gewichtsfractie lager dan 0,4 is, is de relaxatie veel zwakker en verschijnt er een nieuwe relaxatie, waarvan de intensiteit toeneemt met afnemende PVP concentratie. Dit wordt geïllustreerd in figuur 50. In PVDF rijke mengsels ligt deze overgang ongeveer bij de β -relaxatie van het zuivere PVDF (-40 °C). Volgens de auteurs segregereert in dit geval PVDF als kristallijn materiaal.

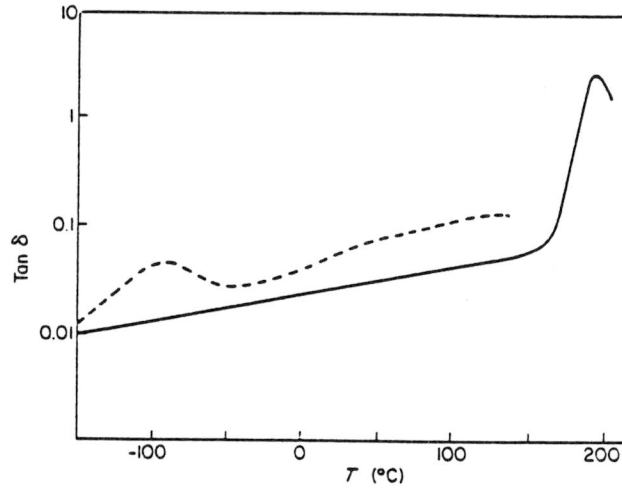
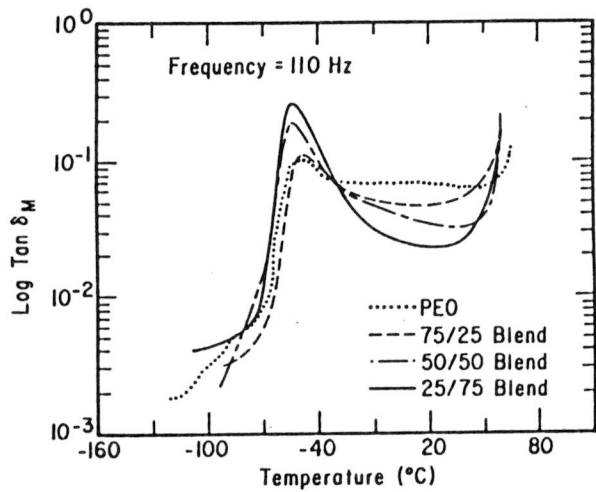
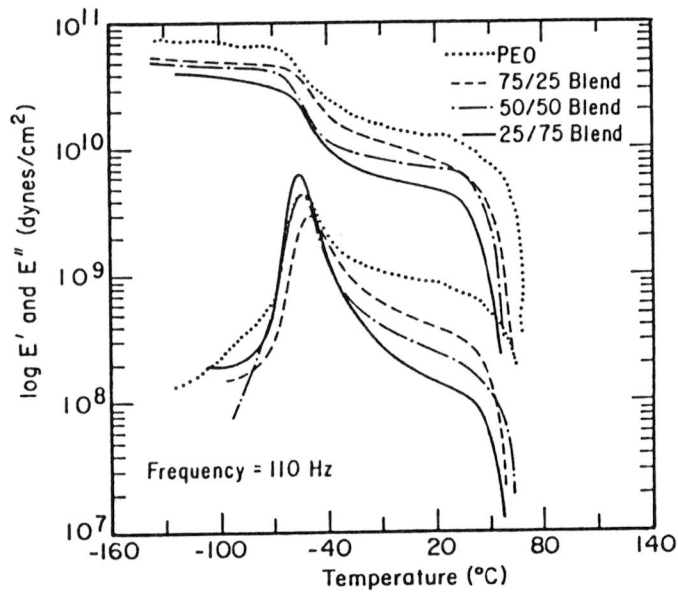
De dispersie bij ongeveer -100 °C in de spectra van PVP rijke mengsels hangt samen met de aanwezigheid van wat overgebleven water. De γ -piek van PVDF ligt ook bij -100 °C. De curves in figuur 50 zijn dus de resultante van drie verschillende relaxatieverschijnselen. De zwakke α -relaxatie en de sterke relaxatie bij -40 °C duiden erop dat de mengsels met minder dan 40 % PVP anders van samenstelling zijn. Tot deze conclusie komen ze onder andere door DSC metingen. Boven 40 % PVP is er sprake van menging op moleculaire schaal, zoals hierboven al is uiteengezet.

Voor zover het mengsels met PVP concentraties boven 40 % betreft, kunnen de T_g waarden vergeleken worden met één van de empirische mengformules uit 2.2. De vergelijking is gemaakt met de Gordon-Taylor vergelijking (11).

De getrokken lijn in figuur 51 stelt vergelijking (11) voor met $K = 2,6$ en $T_{g_2} = T_{\beta} = -40$ °C. Deze lijn past goed bij de experimentele resultaten. Voor de onderbroken lijn geldt $K = 1,6$ (als $w_1 > 40$ %). Deze waarde is gekozen in verband met een andere glasovergangstemperatuur van PVDF. Deze glasovergangstemperatuur vinden we terug bij fysische veroudering. Zoals te zien is, beschrijft deze lijn de experimentele resultaten ook goed voor $w_1 > 40$ % .

4.3 dynamisch-mechanische relaxatie in polymeermengsels met LCP's.

Amano en Nakagawa [1] hebben mengsels van PET met een vloeibaar kristal-



Figuur 46. Opslag- en verliesmodulus als functie van de temperatuur van PEO en PEO/EPE mengsels bij een frequentie van 110 Hz.

Figuur 47. $\tan \delta$ als functie van de temperatuur van PEO en PEO/EPE mengsels bij een frequentie van 110 Hz.

Figuur 48. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van PVP. Onderbroken: bewaard bij kamertemperatuur; getrokken: bewaard in droge lucht.

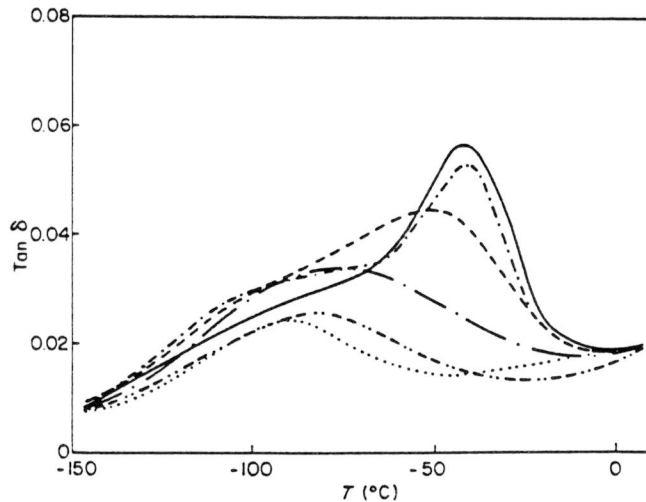
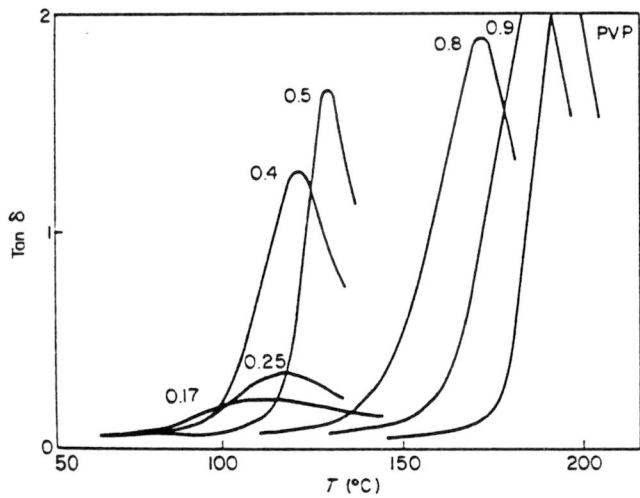
lijn copolyester (HBA-PET) onderzocht. In figuur 52 staan de opslag- en verliesmoduli van zuiver PET en PET met 10, 30 en 50 gewichtsprocent LCP als functie van de temperatuur gegeven. In het zuivere PET zijn de α -relaxatie bij 120 °C en de β -relaxatie bij -70 °C te zien. Bij toenemende gewichtsfractie LCP zijn er relaxaties bij -50 en 50 °C waar te nemen. De piek bij 50 °C is toe te schrijven aan de α -relaxatie van de PET component in de LCP.

Aangezien het relaxatiespectrum van het mengsel allemaal afzonderlijke pieken vertoont, kunnen de onderzoekers alleen maar concluderen dat er geen menging plaatsvindt tussen de componenten.

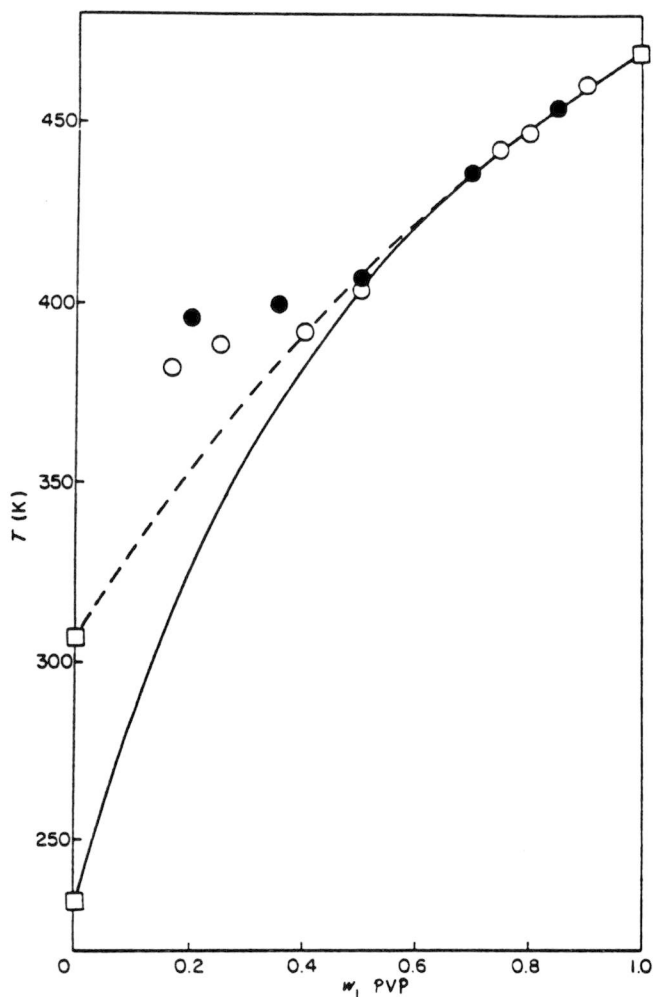
Lenz et al. [28] hebben het fasegedrag van een vloeibaar kristallijn polyester gemengd met een amorf thermoplast, onderzocht. In de figuren 53 en 54 zijn respectievelijk de verliesmodulus en verliestangens als functie van de temperatuur uitgezet. Dit is gedaan voor de zuivere componenten en het 50/50 mengsel van deze componenten. Uit de figuren kan opgemaakt worden dat E'' en de $\tan \delta$ van het mengsel nagenoeg het gewogen gemiddelde zijn van de responsie van de individuele componenten. Wat de auteurs niet opmerken, is dat er wel piekverschuiving optreedt die gedeeltelijke menging op moleculaire schaal zou kunnen betekenen.

In haar proefschrift over mengsels van thermotrope LCP's (i.c. HBA/HNA) en PC schenkt Federico [15] ook aandacht aan de dynamisch mechanische eigenschappen van de onderzochte mengsels. Het temperatuursafhankelijke gedrag van de opslagmodulus wordt geïllustreerd in figuur 55. De waarden van de verliesmodulus en verliestangens vertonen zo'n grote onnauwkeurigheid tengevolge van de lage waarden van de verliestangens dat ze niet zijn opgenomen. Zelfs bij het zuivere LCP neemt men waar dat bij 100 °C de modulus in waarde afneemt. Het is om deze reden dat men LCP's zoekt met een betere temperatuursstabiliteit van de opslagmodulus dan copolyesters. De desbetreffende afname bij 100 °C zou verklaard kunnen worden door relaxatieovergangen in het LCP beneden de glastemperatuur van het mengsel (100 °C.)

Uit de figuur wordt verder duidelijk dat in de buurt van de glastempera-



PVP contents: $w_1 = 0$ (—); 0.06 (---); 0.25 (---); 0.50 (—); 0.80 (---) and 1.0 (····)



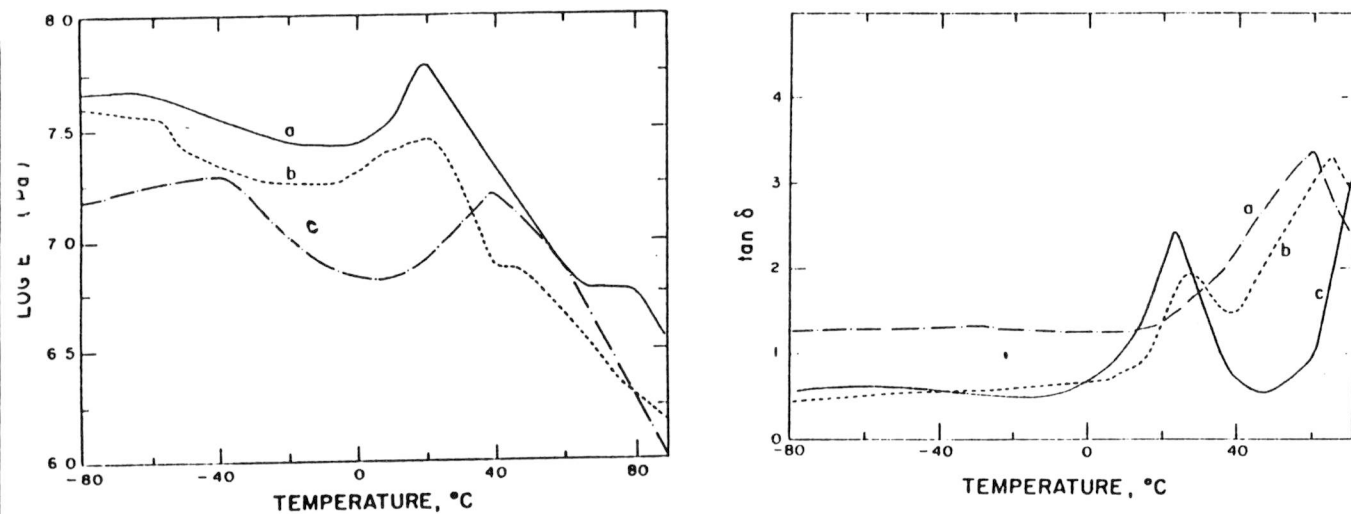
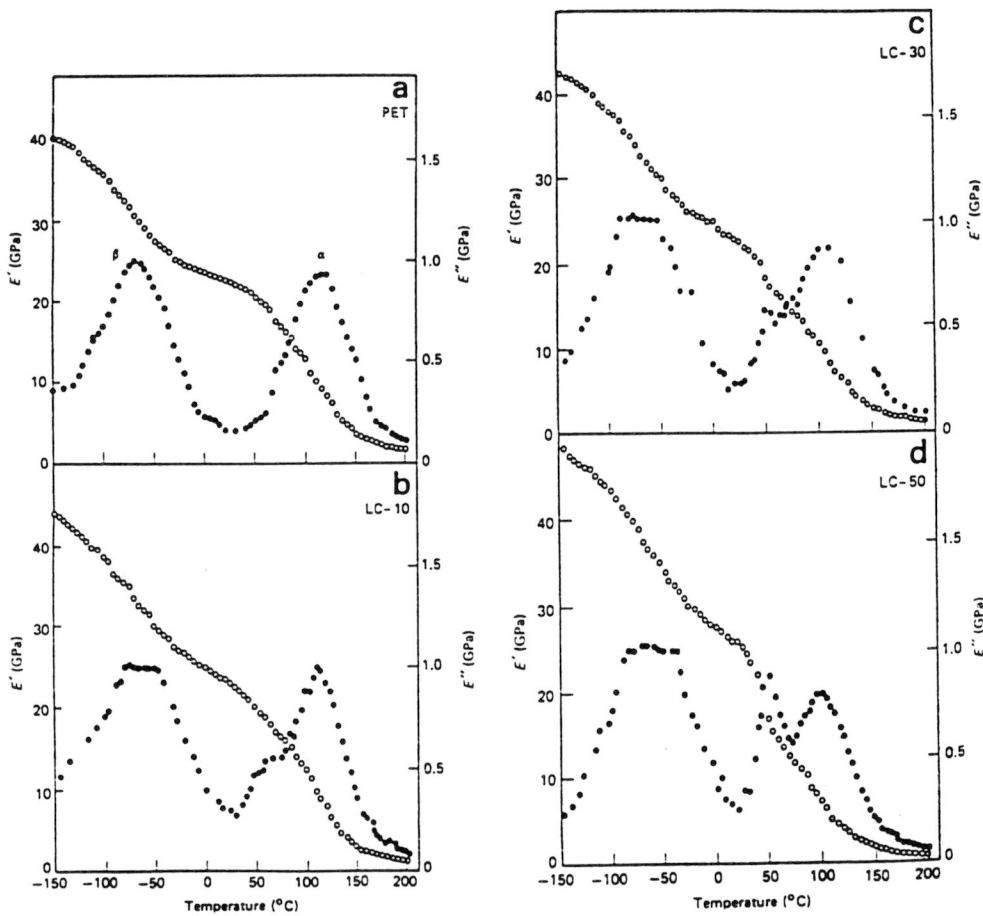
Figuur 49. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van PVDF/PVP mengsels bij verschillende samenstellingen.

Figuur 50. $\tan \delta$ als functie van de temperatuur van PVDF/PVP mengsels van verschillende samenstellingen.

Figuur 51. Afhankelijkheid van de samenstelling van de α -piektemperaturen van PVDF/PVP mengsels. De witte en zwarte cirkeltjes geven niets anders aan dan twee verschillende handelsmerken PVDF.

tuur van PC (160 °C) de modulus van het mengsel sterk afneemt. Concluderend stelt Federico dat het gebruik van deze mengsels boven 100 °C afgeraden moet worden.

Zaldua et al. [60] hebben de fysische eigenschappen van LCP/PBT mengsels onderzocht. Het LCP is een (HBA-PET) copolyester. Figuur 56 toont de relaxatiespectra bij 1 Hz van het zuivere LCP, een 80/20, een 90/10 PBT/LCP mengsel en van zuiver PBT. De heterogene morfologie van het LCP blijkt duidelijk uit de verschillende relaxatiepieken in het spectrum van dit polymeer. De pieken bij 62,5 en 79,5 °C wijzen de auteurs toe aan het bewegen van respectievelijk PET-segmenten met PHBA-delen en aan de glasovergang van de PET-delen. Het spectrum van PBT toont een glasovergang bij 50 °C. Een aanwezigheid van 20 % LCP brengt twee veranderingen teweeg: het maximum van $\tan\delta$ verschuift naar hogere temperaturen en de waarde van het maximum wordt eveneens hoger. Er blijft een glasovergangspiek bestaan. Dit duidt op compatibiliteit tussen de fasen, volgens de auteurs. Deze conclusie lijkt voorbarig want de piek bij 20 % LCP is ook breder. Deze piek kan dus uit twee pieken bestaan die elkaar gedeeltelijk overlappen.



Figuur 52. Opslag (o) en verlies (●)moduli van PET met 0, 10, 30 en 50 gewichtsprocent LCP als functie van de temperatuur.

Figuur 53. Verliesmodulus als functie van de temperatuur van het thermoplast (a) en het LCP (c) en het 50/50 mengsel hiervan.

Figuur 54. $\tan \delta$ als functie van de temperatuur van het thermoplast en het LCP (c) en het 50/50 mengsel hiervan (b).

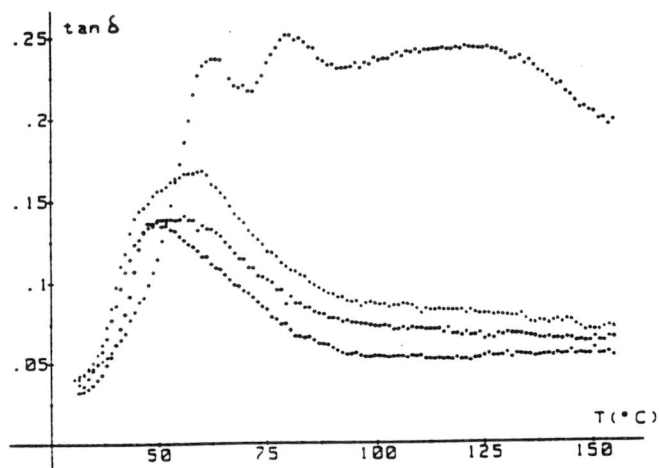
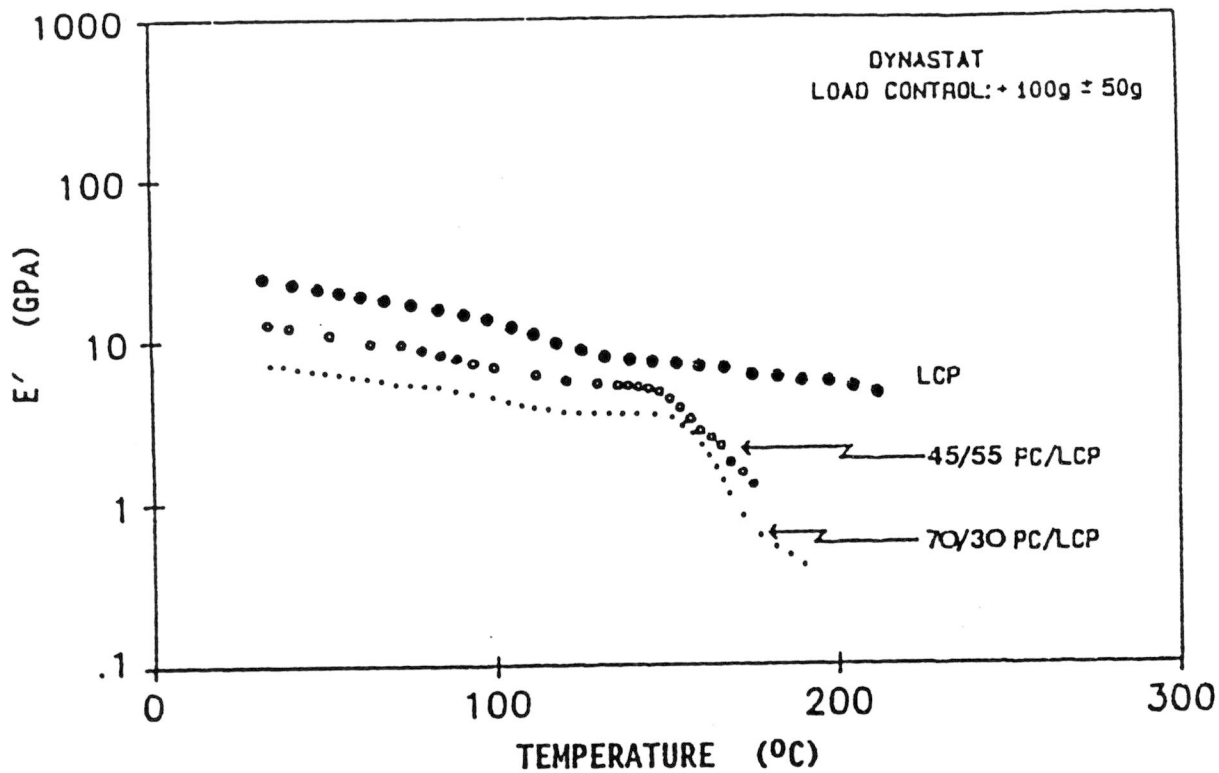
5.1 theorie

Differential scanning calorimetry (DSC) is een techniek waarmee de hoeveelheid warmte wordt geregistreerd die nodig is om het te onderzoeken materiaal met een vooraf ingestelde opwarmingssnelheid in temperatuur te verhogen. Hiertoe worden twee identieke houdertjes waarvan het ene leeg is en het andere gevuld met het te onderzoeken materiaal gelijktijdig opgewarmd. Het verschil in toegevoerde energie als functie van de temperatuur wordt geregistreerd. Figuur 57 geeft een schematische DSC curve weer. Hierin zijn te onderscheiden:

- eerste orde overgangen: dit zijn bijvoorbeeld smeltovergangen. Bij "normale" materialen zijn dit nauwe scherpe pieken. Bij polymeren treedt verbreding op in verband met de verscheidenheid in grootte en configuratie van de molekulen.
- glasovergangen: het materiaal neemt plotseling meer warmte op vanwege zijn grotere warmtecapaciteit boven de glasovergangstemperatuur. Volgens Rabek [41] is de T_g op twee manieren te bepalen. Zie figuur 58. Volgens de eerste methode is de T_g de temperatuur behorende bij het snijpunt tussen de geëxtrapoleerde basislijn en de geëxtrapoleerde glasovergangslijn. Volgens de tweede methode is de T_g de temperatuur die behoort bij het buigpunt van de curve. Welke van de twee methoden men hanteert is een kwestie van definitie

5.2 DSC in polymeermengsels

DSC wordt heel vaak gebruikt om de glasovergangstemperatuur van een mengsel te bepalen. Hieronder volgen wat representatieve voorbeelden. Defieuw et al. [13] hebben DSC gebruikt om de mengbaarheid in CPE/PCL mengsels vast te stellen. In figuur 59 is te zien dat in het gebied rond de glasovergang geen verbreding optreedt. Er is dus één glastemperatuur hetgeen wijst op mengbaarheid. Met behulp van de Foxvergelijking (10) kunnen de glastemperaturen van de mengsels voorspeld worden, zie figuur 60. De meetpunten vallen mooi samen met de getrokken theoretische curve.



Figuur 55. Temperatuursafhankelijkheid van de opslagmodulus van LCP en LCP/PC mengsels.

Figuur 56. Temperatuursafhankelijkheid van $\tan \delta$ van (van boven naar beneden): LCP, 80/20 PBT/LCP, 90/10 PBT/LCP en PBT.

De curves in figuur 59 van de 30/70 en 50/50 mengsels nemen sterk af boven de glasovergangstemperatuur. Dat komt door het snelle opsmelten van de kristallieten van PCL.

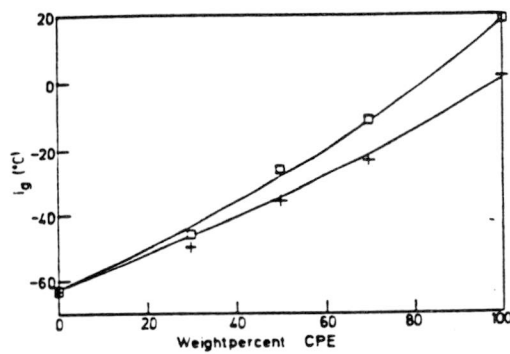
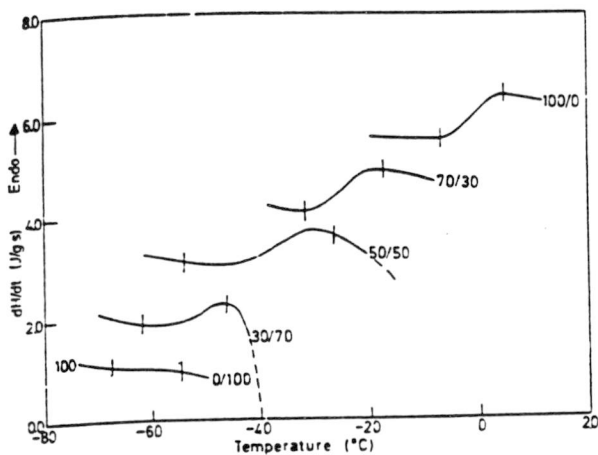
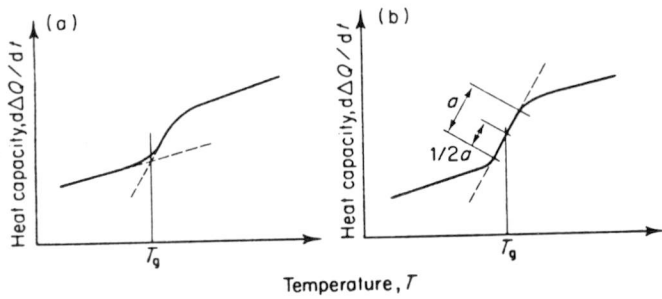
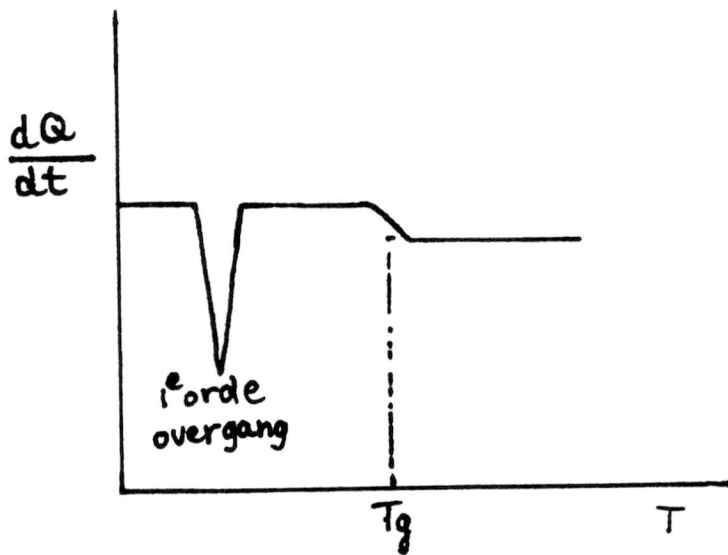
Tanneberger et al. [50] hebben PS/PVC mengsels niet alleen dynamisch mechanisch (zie 4.2) maar ook calorimetrisch onderzocht. Een onderlinge vergelijking is in figuur 61 te zien. De figuur geeft de concentratieafhankelijkheid van de glastemperaturen bepaald met DSC en dynamisch mechanische metingen weer. Voor beide grootheden is er een duidelijke scheiding in componenten waar te nemen. Opvallend is tevens dat voor beide grootheden ongeveer dezelfde concentratieafhankelijkheid van de glasovergangstemperatuur wordt gevonden. Al deze resultaten wijzen op een structuur van kleine PVC-deeltjes in een continue PS-fase. Zie 4.2.

Fried et al. [17], van wie de dynamisch mechanische metingen al in 4.2 besproken zijn, onderzochten PPO/PS8MA mengsels met behulp van DSC. De DSC metingen gaven een brede glasovergang weer. Het verband tussen de concentratie en de waarden van het mengsel was enigszins ongebruikelijk gezien het s-vormige verloop van de curve van figuur 62. De waarden van de glasovergangstemperatuur kunnen in dit geval voorspeld worden door de Simha-Boyer vergelijking [48] die ervan uitgaat dat het product van T_g en ΔC_p constant is:

$$\ln\left(\frac{T_g}{T_{g_1}}\right) = \frac{W_2 \ln(T_{g_2}/T_{g_1})}{W_1(T_{g_2}/T_{g_1}) + W_2} \quad (40)$$

Hierin is T_g = glasovergangstemperatuur mengsel, T_{g_1} = glasovergangstemperatuur eerste component, T_{g_2} = glasovergangstemperatuur tweede component, W_1 = gewichtsfractie eerste component en W_2 = gewichtsfractie tweede component.

De berekende waarden volgens (40) en de gemeten waarden stemmen goed overeen. Het s-vormige verloop van de T_g met de samenstelling bleek al eerder verband te houden met de gedeeltelijke fasescheiding die met DMTA goed waar te nemen is, zie 4.2. De auteurs willen in feite dus zeggen dat als de glasovergangstemperaturen van de componenten vlak naast elkaar liggen, er bij DSC-meting van de T_g van het mengsel één T_g waarge-



Figuur 57. Schematische DSC-curve waarin te onderscheiden zijn: eerste orde overgangen en glasovergangen.

Figuur 58. Twee verschillende manieren om T_g te bepalen.

Figuur 59. Glasovergangen van amorfe CPE 42,1/PCL mengsels.

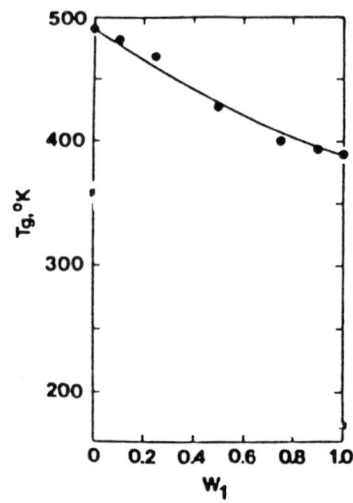
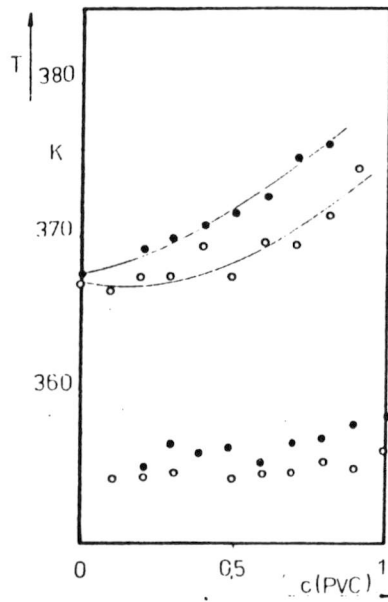
Figuur 60. Glasovergangstemperaturen van amorfe CPE 49,1/PCL (□) en CPE 42,1/PCL (+) mengsels als functie van het gewichtspercentage CPE.

nomen wordt, die samengesteld is uit twee verschillende glasovergangstemperaturen. De belangrijke conclusie is dat het criterium dat het waarnemen van één T_g wijst op mengbaarheid van een mengsel niet altijd opgaat. Het gebruik van DSC om de glastemperatuur te bepalen is onvoldoende om de toestand van mengbaarheid vast te stellen.

Reeds was vastgesteld dat fasescheiding in dit mengsel heeft plaatsgevonden. De thermische analyse van dergelijke systemen toont gewoonlijk twee glasovergangstemperaturen die dikwijls verschoven zijn in temperatuur ten opzichte van de overgang van het zuivere polymeer. In de figuren 63 en 64 zijn DSC-curven van PPO/PSF mengsels en PPO/PC mengsels gegeven. In de PPO/PSF mengsels blijven de posities van de T_g 's onveranderd. De resultaten van de PPO/PC mengsels zijn typerend voor het gedrag van een mengsel waarin geen menging op moleculaire schaal plaatsvindt. In figuur 64 is te zien dat de overgangen samenhangend met de PPO fase breder worden als de PPO concentratie afneemt. De overgangen samenhangend met PC nemen af in temperatuur met afnemende PC concentratie. Dit lijkt echter ook te gelden voor het PPO/PSF mengsel. De auteurs merken dit ook op en zeggen hier verder onderzoek aan te doen.

Aubin en Prud'homme [4] hebben de mengbaarheid van verschillende PVC/polylacton mengsels onderzocht door metingen van de T_g met behulp van DSC en dynamisch mechanische metingen. In figuur 65 zijn DSC scans van PVC/MPPL mengsels getoond. In figuur 66 is de glastemperatuur van het mengsel als functie van de gewichtsfractie PVC uitgezet. Het verloop is regelmatig. De resultaten kunnen beschreven worden door de Fox-vergelijking (10). Dit wijst heel sterk op menging op moleculaire schaal.

Een andere waarneming die men kan doen bij goede observatie van figuur 65, is dat de breedte van de overgangszone verandert met de samenstelling. Voor de meeste mengverhoudingen is deze verbreding van de orde-grootte van 20 K. De gangbare interpretatie hiervoor is dat deze verbreding betekent dat menging op moleculaire schaal niet volledig optreedt ofschoon het voldoen aan de Fox-vergelijking dat wel suggereert [30].



Figuur 61. Concentratieafhankelijkheid van glasovergangstemperaturen (●) van PVC/PS mengsels.

Figuur 62. T_g van PS8MA/PPO mengsels als functie van de gewichtsfractie PS8MA.

Ter vergelijking zijn ook dynamisch mechanische metingen uitgevoerd. De DMTA metingen worden vaak gebruikt: ze zijn immers veel gevoeliger dan de DSC metingen. De relaxatiespectra laten één T_g zien. Of hier ook piekverbreding is, die kan suggereren dat menging op moleculaire schaal niet volledig optreedt, wordt niet vermeld.

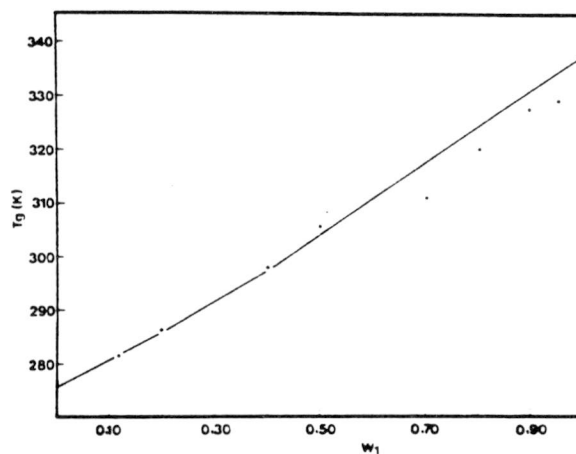
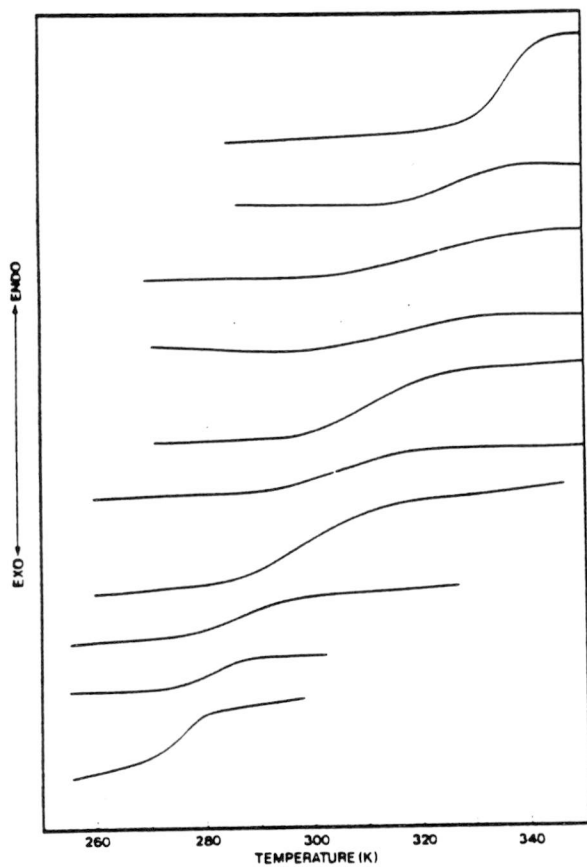
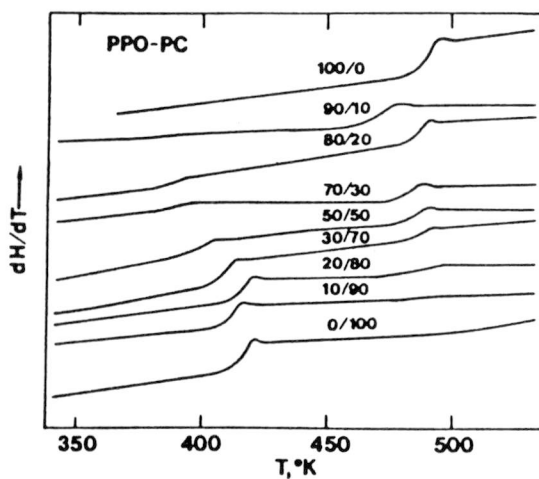
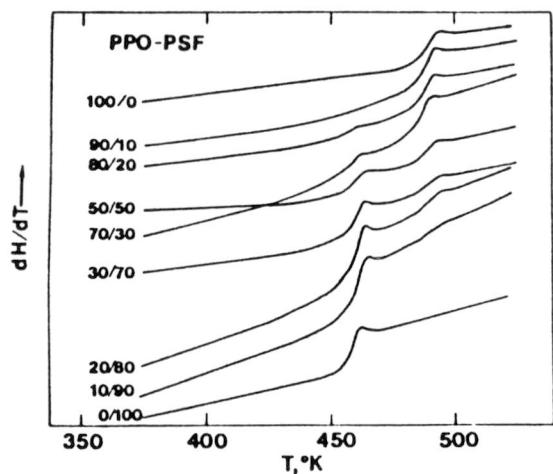
5.3 DSC in polymeermengsels met LCP's.

Lenz et al. [28] hebben het fasegedrag van een vloeibaar kristallijn polyester gemengd met een amorphe thermoplast niet alleen met DMTA (4.3) maar ook met DSC onderzocht. In figuur 67 zijn de thermogrammen van de zuivere componenten en van de in verschillende verhoudingen gemengde mengsels weergegeven. De glasovergangstemperatuur van de eerste component bleek $18\text{ }^\circ\text{C}$ te bedragen. De T_g van de tweede component bedroeg $46\text{ }^\circ\text{C}$. In alle mengverhoudingen kunnen deze beide glasovergangen aangewezen worden. Bovendien bleek de smelttemperatuur van de eerste component bij $130\text{ }^\circ\text{C}$ niet beïnvloed te worden door de tweede component. De conclusie is dat er geen menging op moleculaire schaal optreedt.

Shin en Chung [46] hebben een mengsel van een thermotroop LCP (een copolyester) en PC onderzocht. Hiervan zullen de DSC metingen besproken worden. In figuur 68 zijn de thermogrammen van de zuivere componenten gegeven. Hieruit zijn de volgende gegevens af te leiden voor het LCP: $T_g = 183\text{ }^\circ\text{C}$, smelttemperatuur $T_m = 272\text{ }^\circ\text{C}$, kristallisatietemperatuur $T_c = 245\text{ }^\circ\text{C}$. De resultaten voor verschillende mengsels zijn te zien in figuur 69. De figuur toont dat de T_g van PC een beetje hoger wordt door het toevoegen van het LCP tengevolge van de gedeeltelijke mengbaarheid van het LCP en PC. Het verschuiven van de T_g van het LCP werd niet waargenomen doordat de endotherme glaspiek te zwak was.

De T_c van het LCP wordt wel sterk beïnvloed door de hoeveelheid PC. Door toevoegen van PC wordt de T_c van het LCP verlaagd. Blijkbaar verstoort het amorphe PC de kristallisatie van het zuivere LCP in het mengsel.

Ook Mucha [34] onderzocht mengsels van PC en een vloeibaar kristallijn copolyester. In figuur 70 zijn de DSC curves van het mengsel bij verschillende gewichtsfracties LCP gegeven. In figuur 71 is een plaatje



Figuur 63. Thermogrammen van PPO/PSF mengsels.

Figuur 64. Thermogrammen van PPO/PC mengsels.

Figuur 65. Thermogrammen van PVC/MPPL mengsels. De gewichtsfractie PVC loopt op van beneden naar boven: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 0,6; 0,8; 0,9; 0,95; 1,0.

Figuur 66. T_g van PVC/MPPL mengsels als functie van de gewichtsfractie PVC. De rechte lijn geeft de voorspelde waarden met de Fox-vergelijking aan.

gegeven van de T_g van de mengsels als functie van de gewichtsfractie w_2 van het LCP. De samenhang tussen de glasovergangstemperatuur en de gewichtsfractie van een component is getoetst aan de hand van de Fox-vergelijking (10) en de Wood-vergelijking [58]. De laatste luidt:

$$T_g = K(T_{g_1} - T_g) \frac{w_1}{1 - w_1} \quad (41)$$

Hierin is

T_{g_1} = glasovergangstemperatuur van de eerste component

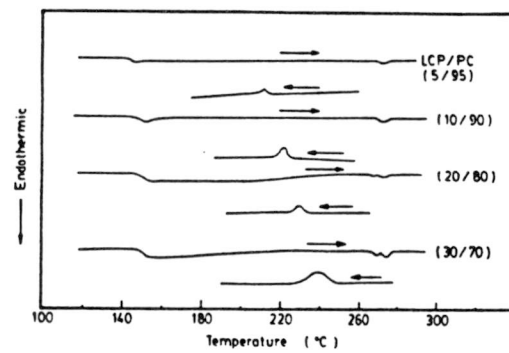
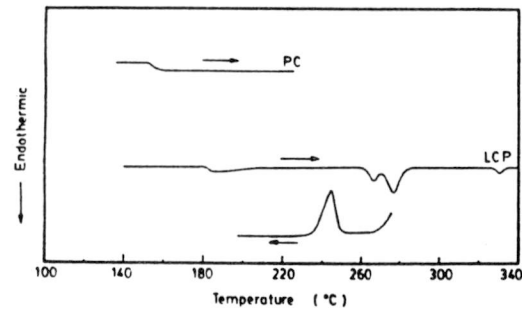
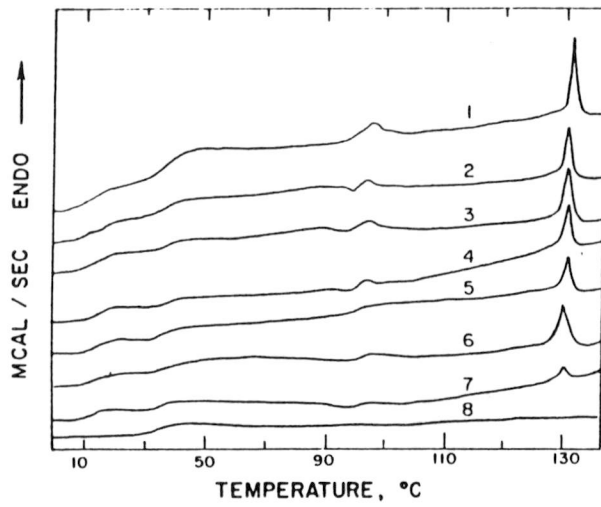
T_g = glasovergangstemperatuur van het mengsel

K = constante (vergelijk Gordon-Taylor-vergelijking(11))

w_1 = gewichtsfractie eerste component.

In figuur 72 zijn de twee verschillende vergelijkingen grafisch weergegeven. Geen van beide komen ze precies overeen met de gemeten waarden. In beide gevallen zijn de verbanden niet lineair. Aangezien het voldoen aan de vergelijkingen uitgangspunt is voor menging op moleculaire schaal wordt geconcludeerd dat er geen sprake is van menging op moleculaire schaal.

Zaldua et al.[60] gebruikten naast DMTA (4.2) eveneens DSC om het gedrag van (HBA-PET)/PBT mengsels te karakteriseren. De resultaten zijn te zien in figuur 73. In alle mengsels is de smeltpiek van PBT duidelijk waar te nemen. Niet in de figuur opgenomen zijn de glastemperaturen. Er werd één glasovergangstemperatuur gevonden. Dit wijst op compatibiliteit tussen de fasen. De DSC resultaten bevestigen in feite de DMTA resultaten.



Figuur 67. Thermogrammen van het thermoplast (1), het LCP (8) en hun mengsels in diverse mengverhoudingen.

Figuur 68. Thermogrammen van het LCP en PC.

Figuur 69. Thermogrammen van LCP/PC mengsels.

HOOFDSTUK 6 MOLEKULAIRE INTERPRETATIES

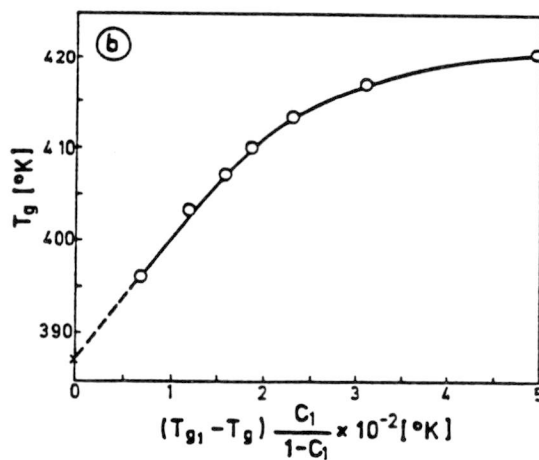
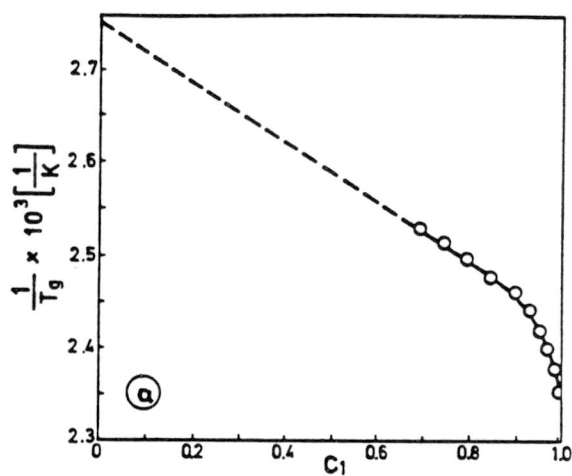
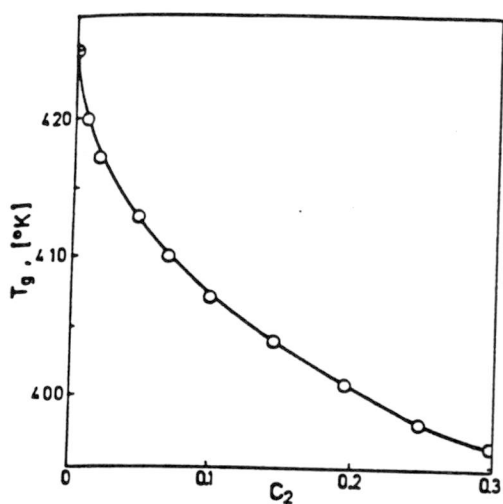
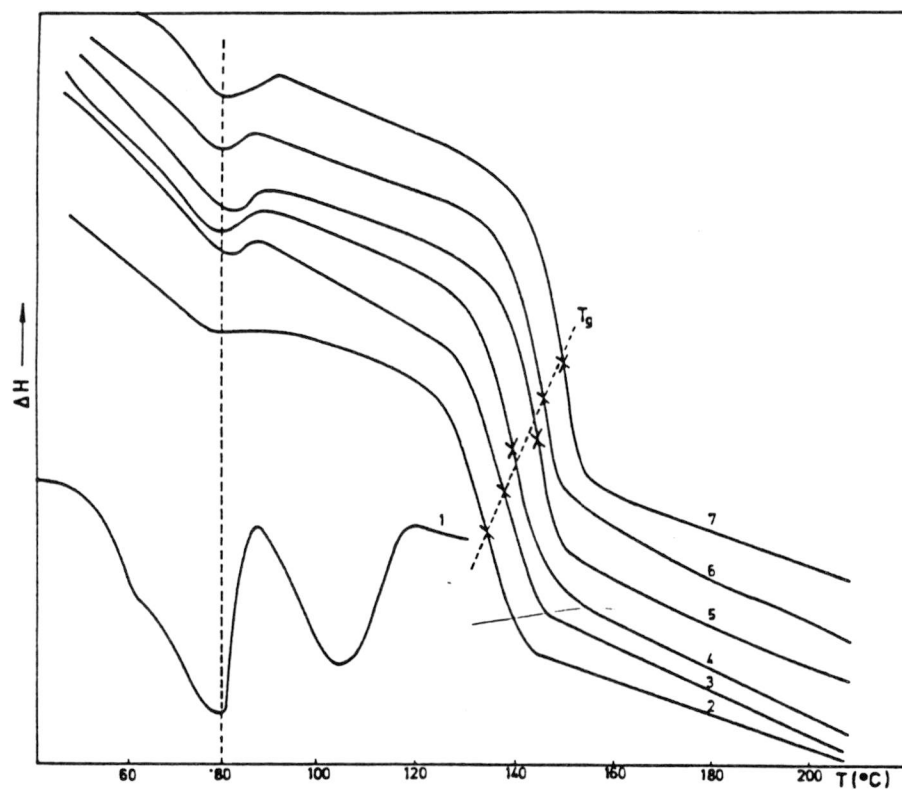
De bedoeling van dit hoofdstuk is de verschillende effecten en verklaringen zoals die gevonden werden in de vorige hoofdstukken overzichtelijk samen te brengen en te vergelijken. Daarbij dient in acht te worden genomen dat vaak alleen een vergelijking tussen diëlektrische metingen en dynamisch mechanische metingen gemaakt wordt omdat deze op hetzelfde principe berusten. Met DSC kunnen geen β - en lagere overgangen gedetecteerd worden. Op één belangrijk punt verschillen dynamisch mechanische en diëlektrische metingen. Met diëlektrische metingen is het niet mogelijk molekuulbewegingen te volgen van apolaire groepen of ketendelen. Mehra et al. vinden dit ook in hun experimenten [32, 33].

Wanneer twee verschillende polymeren met elkaar gemengd worden, duidt het bestaan van één glasovergangstemperatuur op menging op moleculaire schaal. De plaats van deze glasovergangstemperatuur varieert met de samenstelling van het mengsel [3, 11, 36, 42, 54]. Hierbij moet opgemerkt worden dat bij dynamisch mechanische en diëlektrische relaxatiespectra de piek bij de hoogste temperatuur (de α -piek) bij lage frequenties gelijk gesteld wordt aan de T_g . Bij toenemende frequenties verschuiven de pieken naar hogere temperaturen. In het vervolg worden T_g en α -relaxatie door elkaar gebruikt.

Het is zelfs mogelijk om de T_g van het mengsel te voorspellen met behulp van verschillende mengformules. De meest gebruikte is wel de Fox-vergelijking (10). Deze gaat ervan uit dat er menging op moleculaire schaal optreedt. Als er een lineair verband is tussen de T_g van een mengsel en de volumefractie van een component, duidt dit volgens de Fox-vergelijking op menging op moleculaire schaal [36].

Rellick en Runt [42] vinden dat de piektemperatuur die zij experimenteel hebben bepaald, afwijkt van de voorspelde waarde met de Fox-vergelijking. Zij interpreteren dit door aan te nemen dat er oplosmiddel in het polymeer is overgebleven.

Even zo goed is het mogelijk dat er geen menging op moleculaire schaal optreedt. Dit uit zich in het feit dat het relaxatiespectrum van het



Figuur 70. DSC-curves van: 1:LCP; 2-6 mengsels van PC met verschillende gewichtsfracties LCP: 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,10; 7: PC.

Figuur 71. T_g als functie van de gewichtsfractie LCP in de mengsels.

Figuur 72. a) Fox-plot en b) Wood-plot. C_1 is de gewichtsfractie polycarbonaat.

mengsel een gewogen som is van de relaxatiespectra van de afzonderlijke componenten [32, 33, 54, 55]. Er zijn dus ook twee T_g 's te zien. Dit geldt ook voor mengsels met LCP's [1].

Met de mogelijkheden mengbaarheid en onmengbaarheid als uitersten zijn er vele tussenvormen mogelijk, die hieronder volgen.

Het waarnemen van één T_g hoeft niet altijd op menging op moleculaire schaal te duiden, want het kan zijn dat de T_g 's van de afzonderlijke componenten zo dicht bij elkaar liggen dat er overlapping kan plaatsvinden [17, 60].

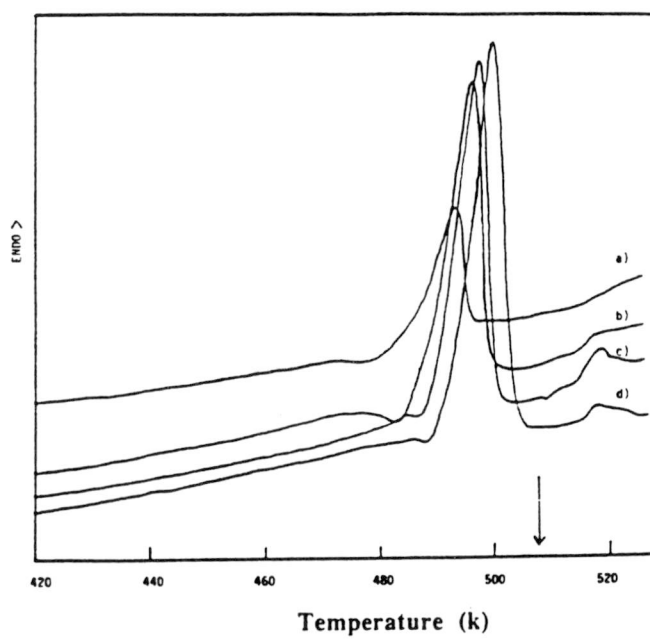
Als in een mengsel de twee α -pieken naar elkaar toe verschuiven ten opzichte van de α -pieken van de afzonderlijke componenten kan dit een aanwijzing zijn dat twee componenten gedeeltelijk mengbaar zijn op moleculaire schaal [39]. Deze gedeeltelijke mengbaarheid zou zich dan uiten in een fasegrenslaag. Lenz [28] neemt ook nog waar dat de gedispergeerde deeltjes van een fase in de matrix kleiner worden met de verschuiving. Dit is niet verwonderlijk want een verkleining van gedispergeerde deeltjes houdt een vergroting van het fasegrensvlak in. De effecten spelen bij mengsels met LCP's net zo goed een rol [28].

Hiernaast is het mogelijk dat behalve twee α -pieken nog een tussenpiek optreedt. Deze tussenpiek wijst op een tussenfase waarin de twee componenten gemengd zijn op moleculaire schaal [29]. De positie van deze tussenpiek hangt af van de samenstelling van het mengsel.

In het geval dat twee polymeren niet mengbaar zijn, kan het feit dat de T_g van component A afhangt van de concentratie van component A erop wijzen dat component A gedispergeerd is in component B [50].

Het is overigens niet altijd even makkelijk om in mengsels de glasovergangen te detecteren. Problemen treden met name op als er een hoge mate van kristalliniteit in een component is.

Piekverbreding duidt volgens Rellick en Runt [43] op fasescheiding. Angeli en Runt [3] zeggen dat piekverbreding erop wijst dat een polymeermengsel minder homogeen is op moleculaire schaal. Bij dynamisch mechanische metingen is niet naar piekverbreding en versmalling gekeken. Aan-



Figuur 73. DSC thermogrammen van: (a) 80/20 LCP/PBT; (b) 40/60 LCP/PBT; (c) 20/80 LCP/PBT; (d) 10/90 LCP/PBT.

gezien de metingen op hetzelfde principe berusten, is te verwachten dat hier soortgelijke effecten optreden.

Tenslotte kan geconcludeerd worden dat in de literatuur weinig tot geen aandacht wordt geschonken aan de verklaringen van de waarnemingen.

LITERATUUR

1. Amano, M. en K. Nakagawa, *Polymer*, 28(2), 1987, 263.
2. Anderson, J.E. en R. Ullman, *J. Chem. Phys.*, 47, 1967, 2178.
3. Angeli, S.R. en J. Runt, *Contemp. Polym.*, 6, 1990, 289.
4. Aubin, M. en R.E. Prud'homme, *Macromolecules*, 13(2), 1980, 365.
5. Bailey, R.T., A.M. North en R.A. Pethrick, *Molecular Motion in High Polymers*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
6. Baird, M.E., *Electrical Properties of Polymeric Materials*, The Plastics Institute, Londen, 1973.
7. Beekman, H.A., *Ruimteladingseffecten in polymeren in vaste toestand en in nematische vloeibaar kristallijne polymeren*, Delft, 1990, Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde. TU Delft.
8. Beekmans, F., *Compatibilizers voor polymeermengsels*, Delft, 1990, Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde. TU Delft.
9. Blythe, E.R., *Electrical Properties of Polymers*, Cambridge University Press, Cambridge, 1979.
10. Cavaille, J.Y., *Polymer*, 27, 1986, 693.
11. Ceccorulli, G. et al., *Polymer*, 30(7), 1989, 1251.
12. Debye, P., *Polar molecules*, Chemical Catalog Co., New York, 1929.
13. Defieux, G. et al., *Polymer*, 30(4), 1989, 595.
14. Deutsch, K. et al., *J. Polym. Sci.*, 13, 1954, 365.

15. Federico, O., *In-situ Composites of a Thermotropic Liquid Crystalline Polymer and Polycarbonate: Processing, Morphology and Properties*, UMI, Ann Arbor, 1989.
16. Fox, T.G., *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 1956, 123.
17. Fried, J.R. et al. in K. Solc, *Polymer Compatibility and Incompatibility*, 1982, 237.
18. Gordon, M. en J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 1952, 495.
19. Hahn, B.R. et al., *Polymer*, 28(2), 1987, 201.
20. Hedvig, P., *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, Adam Hilger, Bristol, 1977.
21. Kauzmann, W., *Revs. Mod. Phys.*, 14(12), 1942.
22. Kirkwood, J.G. en R.M. Fuoss, *J. Chem. Phys.*, 9, 1941, 329.
23. Koleske, J.V. en R.D. Lundberg, *J. Polym. Sci. Part A*, 2, 1968, 795.
24. Koningsveld et al., *Pure Appl. Chem.*, 39, 1974, 1.
25. Ku, C.C. en R. Liepins, *Electrical Properties of Polymers*, München, Carl Hanser Verlag, 1987.
26. Langelaan, H.C., *Mengsels van een thermotroop LCP en een thermoplast*, Delft, 1989, Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde. TU Delft.
27. Lammeren, A.M.C.G. van, *LCP's: vloeibaarkristalpolymeren*, Delft, 1989. Centrum voor Polymere Materialen TNO.
28. Lenz, R.W. et al., *J. Polym. Sci. Part B*, 27(10), 1989, 2117.

29. Leps, G. et al., *Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. "Carl Schorlemmer"*, 26(1), 1984, 147.
30. MacKnight, W.J. et al. in D.R. Paul en S. Newman, *Polymer Blends vol. I*, Academic Press, New York, 1978, 243.
31. McCrum, N.G., B.E. Read en G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley and Sons, Londen, 1967.
32. Mehra, U. et al., *Govt. Rep. Announce (U.S.)*, 74(26), 1974, 138.
33. Mehra, U. et al. in N.A.J. Platzter, *Copolymers, Polyblends and Composites*, 1975, 399.
34. Mucha, M., *Colloid Polym. Sci.*, 267, 1989, 876.
35. Murayama, T., *Dynamic Mechanical Analysis of Polymeric Material*, Elsevier, Amsterdam, 1978.
36. Naito, K. et al., *Macromolecules*, 11, 1978, 1260.
37. Nijenhuis, K. te, *Vervormingsgedrag van macromoleculaire stoffen*, Delft, 1986, Faculteit der Scheikundige Technologie, TU Delft.
38. Oedayrajsingh Varma, I.J.N. en W. Buijze, *Elektriciteit*, Delft, 1985, Afdeling der Technische Natuurkunde, TH Delft.
39. Pathmanathan, K. et al., *Polymer*, 29(2), 1988, 311.
40. Pochan, J.M., *SPE Antec*, 36, 1990, 466.
41. Rabek, J.F., *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
42. Rellick, G.S. en J. Runt, *J. Polym. Sci. Part B*, 24, 1986, 279.

43. Rellick, G.S. en J. Runt, *J. Polym. Sci. Part B*, 24, 1986, 313.
44. Rellick, G.S. en J. Runt, *J. Polym. Sci. Part B*, 26, 1988, 1425.
45. Shatzki, T.F., *J. Polym. Sci.*, 57, 1962, 496.
46. Shin, B.J. en I.J. Chung, *Polym. Journal*, 21(11), 1989, 851.
47. Shur, Y.J. en B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1975, 1337.
48. Simha, R. en R.F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, 37(5), 1962, 1003.
49. Sundgren, N. et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 1978, 1255.
50. Tanneberger, H. et al., *Wiss. Zeitschr. Techn. Hochsch. "Carl Schorlemmer"*, 29(6), 1987, 721.
51. Turnhout, J. van in H.M. Brüggeman, *Kunststoffen 1986 - Terugblik en Toekomst*, Wijt, Rotterdam, 1986, 285.
52. Turnhout, J. van, *Elektrische Eigenschappen van Polymeren*, Delft, 1990, Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde. TU Delft.
53. Ward, I.M., *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley and Sons, Londen, 1971.
54. Wetton, R.E. en P.J. Corish, *Polymer Testing*, 8(5), 1989, 303.
55. Wetton, R.E. et al., *Metaal en Kunststof*, 21, 1990, 48.
56. Willems, C.R.J., *De vorming en stabiliteit van LCP vezels in een thermoplastische matrix*, Delft, 1990, Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde. TU Delft.

57. Williams, M.I. et al., *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1955, 3701.

58. Wood, L.A., *J. Polym. Sci.*, 28, 1958, 319.

59. Yamafuji, K. en Y. Ishida, *Colloid Polym. Sci.*, 183, 1962, 15.

60. Zaldua, A et al., *Polymer*, 32(4), 1991, 682.

BIJLAGE 1 AFKORTINGEN VAN BESCHREVEN POLYMEREN

PMMA	polymethylmethacrylaat
SAN	copolymeer van styreen en acrylonitril
PVC	polyvinylchloride
PCL	polycaprolactam
PBA	polybutylacrylaat
PVAc	polyvinylacetaat
PVDF	polyvinylideenfluoride
EVA	copolymeer van etheen en vinylacetaat
SEBS	copolymeer van styreen, ethyleen, butyleen en styreen
PEO	polyetheenoxide
EPE	copolymeer van ethyleenoxide, propyleenoxide en ethyleenoxide
CPVC	gechloreerd polyvinylchloride
CPE	gechloreerd polyetheen
PS	polystyreen
PPO	polyfenyleenoxide
PS..MA	copolymeer van styreen en methacrylaat. Het getal dat voor MA staat, geeft het percentage methacrylaat aan.
PVP	polyvinylpyrrolideen
HBA-PET	copolyester van hydroxybenzoëzuur en polyetheentereftalaat
HBA-HNA	copolyester van hydroxybenzoëzuur en hydroxynaftaleenzuur
PC	polycarbonaat
PBT	polybuteentereftalaat
PSF	polysulfon
MPPL	polymethylpropylpropiolacton