

Poliuretano/grafeno nanokonpositeen azterketa biskoelastikoa: perkolazioa eta kristalizazioa

*Leire Sangroniz, Antxon Santamaria**

Polimeroen Zientzia eta Teknologia Departamentua eta
POLYMAT Institutua. Donostiako Kimika Fakultatea.
Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU)

*antxon.santamaria@ehu.es

Jasoa: 2013-05-24

Onartua: 2013-08-30

Laburpena: Poliuretano/Grafeno (PUR/Grafeno) nanokonpositeak prestatu eta beraien propietate biskoelastikoak aztertu ditugu, helburu hauek lortzeko asmoz: a) Polimero-grafeno sare mistoaren osaketa azterzea, perkolazioaren atalasea erabakitzeko b) Grafeno nanokargek poliuretanoaren kristalizazioan eduki dezaketan eragina ikertzea d) PURa hot melt itsasgarria (itsasgarri fusioagarria) dela kontsideratuz, grafenoak lekarkeen hobekuntza azterzea. Perkolazioaren azterketaren emaitzak PUR/Karbonozko nanotutu (KNT) nanokonpositearen datuekin alderatu ditugu. Emaitzek erakusten dutenez, PUR/Grafeno nanokonpositeek ez dute perkolaziorik ematen, nahiz eta grafeno kontzentrazioa % 8ra igo. Aldiz, PUR/KNT nanokonpositeetan nanokarga/polimero interakzioak erraz nabaritzen dira eta perkolazioaren ataria % 2 KNT kontzentrazioan finkatzen da. Ordea, grafenoak ondorio nabarmenak dakartza PURaren kristalizazioan; izan ere, kristalizazio prozesua anitz azkartzen da grafenoaren presentziarekin. Emaitza hau onuragarria da, alegia kristalizazio prozesua gero eta arinagoa den neurrian, itsasgarriaren solidotze prozesua bada; beraz, behin-betiko adhesioa motzagoa izango baita. Kristalizazio prozesuan lortutako modulu elastikoaren datuak Avramiren ekuazioan oinarritutako eredu batera doitu ditugu. Era honetan kristalizazioaren morfologiari buruz zenbait ondorio atera ahal izan dira, Avramiren ereduaren n parametroaren azterketaren bidez.

Hitz gakoak: Poliuretanoa, grafenoa, nanokonpositea, propietate biskoelastikoak.

Abstract: Polyurethane/Graphene (PUR/Graphene) nanocomposites have been prepared and their viscoelastic properties investigated, focusing on the following aims: a) Investigate the formation of a combined polymer-graphene network, related to the percolation threshold. b) Study the effect of graphene on the crystallization process of polyurethane. c) Investigate the eventual enhancement of the properties of polyurethane as a hot melt adhesive with the addition of graphene. The analysis of the percolation results have been compared with those of Polyurethane/carbon nanotubes (CNT). The results indicate that there is not percolation threshold, even for the highest graphene concentration (8%).

However, in the case of PUR/CNT nanocomposites, interactions between polymer chains and nanoparticles are easily detected and a percolation threshold of 2% is determined. Notwithstanding these results, the effect of graphene on the crystallization of PUR is evident, since it is observed that the crystallization rate is considerably increased when graphene is added. This is a valuable result, because a rapid crystallization brings about a shorter time for permanent adhesion, as solidification is hastened. The data of the elastic modulus, obtained during the crystallization process, have been fitted to an adapted Avrami equation. This allows deducing some conclusions on the morphology of the crystals, based on the analysis of the values of the n parameter of the Avrami's equation.

Keywords: polyurethane, graphene, nanocomposite, viscoelastic properties.

1. SARRERA

Polimeroen propietate mekaniko, elektriko, termiko eta hesi ezaugarriak hobetzeko, karga desberdinez osaturiko polimero konpositeak erabiltzen dira. Gehitutako karga konbentzionalak, besteak beste, kedarra, karbono edo beirazko zuntzak eta silikatoak izan ohi dira. Azken urteotan ordea, interes handia piztu da nanokargekin eraturiko polimero konpositeetan; izan ere, karga konbentzionalek baino frakzio edo kopuru txikiagoa erabiliz, ezaugarri fisiko desberdinak asko hobetzen direla ikusi da. Nanokarga horien artean daude karbonozko nanotutuak (KNT), zenbait silikato edo bustin, grafenoa eta azken horretan oinarritutako beste zenbait konposatu.

Lan honetan erabili den nanokarga grafenoa izan da. Grafenoa bi dimentsioko karbono atomoz osaturiko geruza dela kontsidera daiteke, geruzaren lodiera 0.15 nanometrokoa baita. Beste nanokargekin alderatuz, baditu zenbait abantaila, horien artean, gainazaleko azalera handia, konduktibitate elektriko eta termiko handia eta gas iragazkortasunarekiko ala permeazioarekiko erresistentzia [1-4].

Erabili den polimeroa PUR termoplastiko bat izan da. Aplikazio ugari dituzte polimero hauek, film, gainestaldura, itsasgarri eta zuntz moduan, besteak beste. PURa kopolimero elastomeriko bat da, erdikristalinoa eta bloketan banatua bi segmentu bereizten direlarik: segmentu gogorra (uretanoa) eta segmentu malgua (poliolak). Bi segmentuen bateraezintasuna dela eta mikrofase banaketa ematen da eta honek itsasgarri fusionagarrien (*hot melt*) itsaspen mekanismoarekin zerikusia du. Polimero honen abantailak bat bere ezaugarriak aldatzea erraza dela da errektibo desberdinak erabiliz. Gainera, termoplastikoekin (polietilenoa, polikarbonatoa etab.) erabiltzen diren metodo arrunten bidez prozesatu daiteke, adibidez, injektzioa hala nola estrusioa. Hala ere, zenbait ezaugarri fisiko ez dira oso onak eta nanokargen bitartez hobetzen direla ikusi izan da [3,5,6].

Lan honen kasuan erabili den PURa, *hot melt* edo itsasgarri fusionagarri bezala diseinatua izan da. Honek esan nahi du, urtua/fusionatua dagoenean

itsaskorra izan behar duela, likido likin baten modura, eta hoztean kristalizazio prozesuaren bidez lotura iraunkorra edo behin-betiko adhesioa lortu behar dela. Polimeroak erresistentzia, malgutasuna, biskositatea eta adhesio ezau-garriak ditu, baina hauetariko batzuk nanokargekin hobetu daitezke, lehen aipatu bezala. Garrantzitsuak izango dira, adibidez, aplikazio tenperaturako likatasuna, itsasgarritasuna, gogortze tenperatura (kristalizazioaren menpekoea) eta behin-betiko lotura lortzeko behar den denbora, besteak beste [6-9].

PUR itsasgarri bati grafenoa gehitzean propietate biskoelastikoak eta kristalizazioa nola aldatzen diren aztertzen dugu lan honetan. Aipatu bezala, material hau *hot melt* itsasgarri bezala erabiltzen denez, nanokargek eragin dezaketen kristalizazio abiaduraren aldaketa aztertzea oso interesgarria izango da, itsasgarriak gogortzeko behar duen denbora txikiagoa izan daitekeelako. Izan ere; karbono nanotutuekin gure laborategian egin diren ikerketetan kristalizazioa nabarmen azkartzen dela ikusi dugu eta oraingo lan honetan morfologia guztiz ezberdina duen grafeno nanokargaren eragina aztertzen dugu [8].

Bestalde, portaera biskoelastikoa lotuta dago itsasgarria aplikatzera-koan fluxu eta itsaskortasun egokiarekin. Adibidez, erantzun erreologikoa soilik likatsua ala solik elastikoa bada, ez da itsaskortasunik izango. Beraz, garrantzitsua da jakitea noraino aldatzen diren PUR hutsaren propietate biskoelastikoak grafenoa gehitzen diogunean.

Neurketa biskoelastikoek eskaintzen diguten beste aukera bat perkolazioaren kontzentrazioa erabakitzea da. Hots, zein izan behar duen kontzentrazioarik txikiena grafeno/polimero sare misto bat osa dadin. Sare honen osaketak garrantzi handia du, adibidez polimeroaren konduktibitate elektrikoaren eta termikoaren balioak mila aldiz handitu ditzakelako. Nolanahi ere, perkolazioaren sarea lortzea ez da eginkizun samurra, batez ere grafeno polimeroaren baitan sakabanatzeko proposatzen den metodoa gailu industrialetan oinarritzen bada, hau da, inongo disolbatzailerik erabili gabe, gure kasuan bezala. Aldiz, laborategietan oinarritzko zientzia egiten denean disolbatzaileak erabiltzen dira, industriako baldintzei bizkarra emanaz.

2. BSKOELASTIKOTASUNA POLIMERO ETA NANOKONPOSITEETAN: NEURKETA OSZILAKOR EDO DINAMIKOAK

Materialen joera biskoelastikoa deskribatzeko, anplitude txikiko neurketa oszilakorrak erabiltzen dira sarritan. Modu honetan maiztasun edo frekuentzia jakin batekin aplikatzen den deformazioa sinusoidalki aldatzen da denborarekin, materialaren egitura suntsitu gabe:

$$\gamma_{21} = \gamma_{21}^0 \sin \omega t \quad (1)$$

γ_{21}^0 deformazioren anplitudea izanik eta ω oszilazioaren maiztasuna. $2I$ azpi-indizeek ebakidura-deformazio bat dugula adierazten dute.

Sorturiko ebakidura-esfortzua ere sinusoidalki aldatzen da frekuentzia berdinarekin, baina δ desfase bat azalduko du deformazioarekiko.

$$\sigma_{21} = \sigma_{21}^0 \sin(\omega t + \delta) \quad (2)$$

δ desfaseak elastikotasunaren mailari buruzko informazioa ematen du. Izan ere, solido elastiko idealen kasuan $\delta = 0$ izango da, deformazioa eta esfortzua fasean daudenez. Soilki likatsuak diren likidoetan (fluxu Newtondarra dutenetan), ordea, $\delta = \pi/2$ izango da, deformazioa eta esfortzua guztiz defasaturik baitaude (bi parametroen arteko erlazioa ez da lineala, bai ordea esfortzua eta deformazio abiaduraren arteko erlazioa). Material biskoelastikoetan, berriz, erantzuna tartekoa izango da; beraz, desfasea $0 < \delta < \pi/2$ izango da.

Entsegu hauei biskoelastikotasun linealaren eredu teorikoa aplikatuz, pilatze modulua, G' , (modulu elastikoa) eta galtze modulua, G'' , (modulu likatsua) definitzen dira [10].

$$G' = \sigma_{21}^0 / \gamma_{21}^0 \cos \delta \quad (3)$$

$$G'' = \sigma_{21}^0 / \gamma_{21}^0 \sin \delta \quad (4)$$

Definizio hauen esanahi fisikoa, $\delta = 0$ eta $\delta = \pi/2$ balioak ordezkaturaz eraz antzeman daiteke: Solido elastiko ideal batek ez du batere energia mekanikorik xahutzen; beraz, $G'' = 0$ izango du. Ordea, likido likatsu sinple bat ez da gai batere energiari pilatzeko; ondorioz, bere kasuan $G' = 0$ izango da.

Pilatze eta galtze moduluen (G' eta G'') azterketarik interesgarriena frekuentziaren aurrean ematen den erantzuna da. Kontutan hartu behar da frekuentzia ekorketetan solido eta likidoen portaera oso desberdina dela: Likido bat daukagunean G' eta G'' frekuentziaren menpekoak dira ($G' \propto \omega^2$ eta $G'' \propto \omega$). Solido bat dugunean, ordea, G' eta G'' konstanteak dira eta $G' > G''$ izaten da.

Ikusi izan da nanokargak polimero batekin nahasten direnean, kontzentrazio kritiko bat gaudituz gero, kargak eta polimero kateek sare misto bat osatzen dutela, sistema perkolatu bat eraikiz. Zenbaitetan, sare hori polimero matrizean zehar banatutako edo sakabanatutako xaflek osatzen dute, beraien arteko kontaktua zuzena edo polimero kateen bidezkoa izan daitekeelarik [4,11]. Aipatutako kontzentrazio kritiko horri «perkolazio-kontzentrazioa» edo «perkolazioaren atalasea» (*percolation threshold*) deitzen zaio. Zer esanik ez, perkolazioak zenbait propietateren aldaketa na-

barmena dakar. Portaera biskoelastikoari dagokionean, polimero/nanokarga sistema batek solido baten erantzuna erakutsiko du ($G' > G''$), batik bat frekuentzi apaletan, nahiz eta polimeroa urtua egon. Erantzun hori bakarrik perkolazio-konzentrazioa gaintitzen denean emango da.

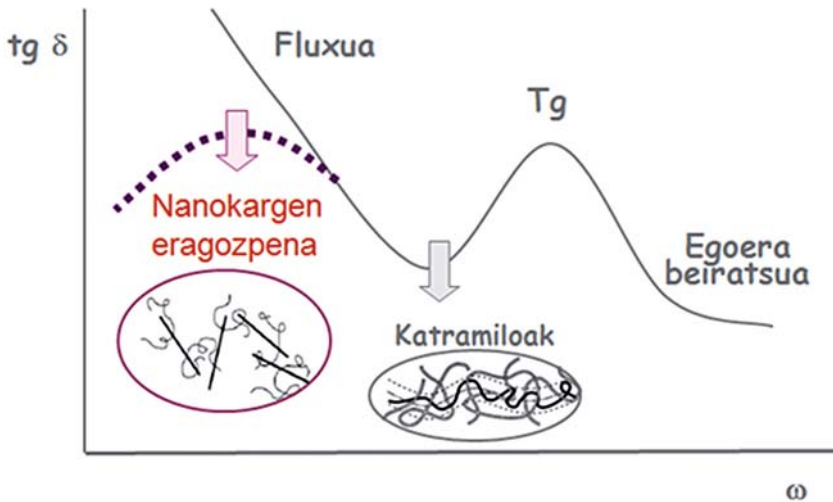
Aurretik azalduko G' eta G'' funtzioen arteko erlazioak galtze tangentea ($\tan \delta$) definitzen du, honek ere portaera biskoelastikoaren berri ematen duelarik.

$$\tan \delta = G''/G' \quad (5)$$

Solido elastiko ideal batek $\tan \delta = 0$ izango du eta guztiz likatsua den fluidoak, berriz, $\tan \delta = \infty$ erakutsiko du. Oro har, $\tan \delta$ funtzioak polimero kateen mugikortasuna adierazten du eta bere balioak frekuentziaren aurrean irudikatuz gero, polimero kateek denbora desberdinetan daukaten erantzuna azter daiteke. Honela, frekuentzia altuetan denbora laburretan gertatzen diren kateen mugimendu lokalak adierazten ditu $\tan \delta$ funtzioak. Frekuentzia baxuetan, berriz, kate osoaren mugimendua, antzeman ahal izango dugu, denbora luzean zehar gertatzen dena [11,12]. Honen adierazgarri, 1. irudian polimero amorfo baten portaera orokorra azaltzen da $\tan \delta$ funtzioaren bitartez. Polimero kateen mugimendu txikiak (lokalak) beirazko egoeran ematen dira eta hori frekuentzi garaietan antzematen da, $\tan \delta$ funtzioak balio apalak hartzen dituelarik. Beste muturrean, berriz, frekuentzi apaletan, entseguak denbora luzeak behar dituzenez polimero kate osoaren mugimendua aztertzeke aukera ematen da, fluxua sortzen delarik eta $\tan \delta$ funtzioak balio garaiak hartzen dituelarik. 1. irudian bertan $\tan \delta$ -ren minimo bat ikus daiteke, beira antzeko egoeratik kautxu moduko egoerara pasa ondoren. Galtze tangentearen balio baxua katramilen akoplamenduaren teorian oinarritzen da; teoria honen arabera, gertu dauden bi molekula elkar gurutzatu daitezke beraien artean katramilatuz, unitate handiago bat osatzen dutelarik. Molekulak katramilatzen direnean sasi-sare bat osatzen dute [13]. Beraz galtze tangentearen balioa baxua da, izan ere, oszilazio periodoa katramila sarearen erlaxazio denbora luzeena baino luzeagoa delako. Baina katramilen irristatze/labainketa mugimenduen denborarekin konparatuz periodoa motza da.

Polimero matrizean nanoegitura bat egoteak fluxu-portaera biskoelastikoa aldatzen du. Kontuan izan behar da fluxu-portaera biskoelastikoa kate osoaren dinamikak baldintzatzen duela. Baina polimero/nanokarga sistema perkolatu bat izanik, bien arteko interakzioa gertatzen da eta fluxua mugatu egiten da.

1. irudian ikus daitekeenez, bi $\tan \delta$ minimo daude, bat katramilekin zerikusia daukana, eta bestea, berriz, frekuentzia baxuagoetara aurkitzen dena. Azken hori 3 dimentsioko egitura perkolatuaren osaketaren ondorioa da [8,12].

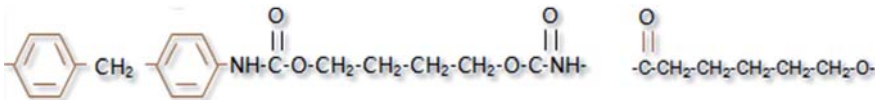


1. irudia. Dinamika molekularra eta $\tan \delta$ polimero eta nanokonpositeetan. Polimeroetan kateak katramilatu egiten dira eta horrek eragozten du kateen mugimendua. Polimero-nanokonpositeetan bi oztopo agertzen dira: a) Katramilak (frekuentzia/denbora ertainetan) mugimendu lokalak eragozten b) Nanokargak kateen mugimendu orokorra oztopatuz. Frekuentzia altuetan ez dago ia kate mugimendurik, esperimentazio denbora motzegia delako.

3. ALDERDI ESPERIMENTALA

3.1. Materialak

Erabili den PURa termoplastikoa da, Merquinsa etxekoa (PB 121), *hot melt* itsasgarri moduan erabiltzeko diseinatua. PURa segmentu gogor eta malguaz osatua dago: Erresonantzia magnetiko nuklearreko (EMN) datuen arabera % 10 segmentu gogorra eta % 90 malgua. Segmentu gogorra diisozianatoak eta kate luzatzaileak osatzen dute. Kasu honetan diisozianatoa metilendifenil diisozianatoa (MDI) da eta kate luzatzailea 1,4-butanodiola (BD). Segmentu malgua, berriz, kate luzeko diolak osatzen du, ϵ -kaprolaktona (PCL). Grafeno komertziala erabili da Avanzare Innovacion Tecnologica S.L. etxekoa (Avangraphene 122).



2. irudia. Erabilitako PUR termoplastikoa. Ezkerrean segmentu gogorra (MDI eta BD). Eskuinean segmentu malgua (PCL).

3.2. Laginen prestaketa

Nahastea prestatzeko, lehenik PUR grantza birrindu da Mill Retsch ZM 200-a errota erabiliz eta ondoren materiala bi zilindro kontra-birakari dituen Haake minilab-ean (Thermo Electron Corp., Hamburg, Germany) nahastu da 4 minutuz 100 ppm-tan eta 115 °C-tan. Lorturiko nahasteak ondoren prentsan moldatu dira. Prestatu diren nahasteen grafeno portzentajeak % 2, % 4, % 6 eta % 8 izan dira. PUR hutsak nahasteen historia termiko berdina izan du (nanokonpositeekin erabilitako nahasketa prozedura berdina aplikatu zaio), emaitzak alderatzean bakarrik grafenoaren eragina nabaritu dadin.

3.3. Neurketa esperimentalak

Propietate biskoelastikoen ebaluazioa eta kristalizazioaren jarraipena fluxu oszilakorraren bidez egiteko RheoStress I tresna erabili da, xafla paraleloen geometria erabiliz. Lagina bi xaflaren artean ipintzen da eta bere erantzun biskoelastikoa aztertzen da goiko xaflaren errotazio oszilakorraren aurrean. Propietate biskoelastikoak frekuentzia ekorketen bidez aztertu dira materiala urtua zegoela. Horretarako, lehenik deformazioren anplitudearen ekorketa egin da 100 °C-tan, erantzunaren eremu lineala finkatzeko frekuentzia 1 Hz izan delarik. Horrek anplitudeak emaitzetan eraginik ez duela ziurtatzen digu.

Frekuentzia ekorketak 0,01-50 Hz-ko tartean burutu dira 80 °C, 100 °C eta 120 °C-tan. Lagina termostatizatzen uzten da 5 minutuz neurketa oszilakorrak egiten hasi aurretik eta frekuentzia handienetik baxuenera egiten da neurketa.

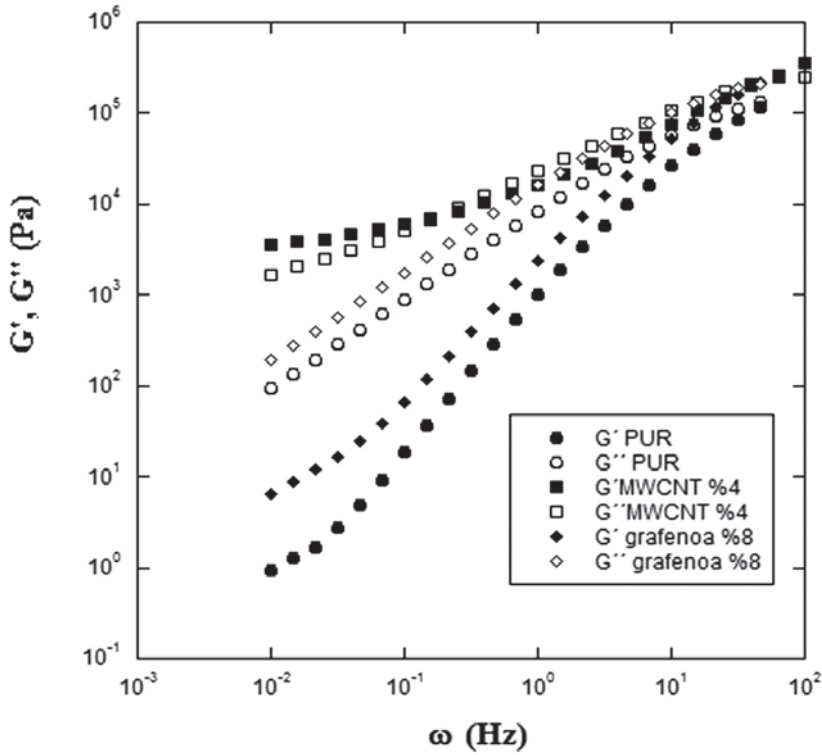
Kristalizazio prozesua 50 °C-tan aztertzeko denbora ekorketak egin dira, hau da, modulu elastikoaren eboluzioa jarraitu da denboran zehar, oszilazio frekuentzia 1Hz eta anplitudea % 0.1-ekoa izan delarik.

4. EMAITZAK ETA EZTABAIDA

4.1. Biskoelastikotasuna eta perkolazioa

3. irudian bi nanokonposite ezberdinen erantzun dinamikoa erakusten da. Alde batetik, bibliografiatik hartutako poliuretano/karbono nanotutu (PUR/KNT) nanokonpositearen datuak [6] eta, bestetik, PUR/Grafeno nanokonpositearenak.

Irudian nabaritu daitekeenez, PUR/Grafeno nanokonpositeen kasuan, moduluen balioak handitu egiten dira grafenoa PURari gehitzean. Baina hazkuntza hori txikia da eta ez da $G' > G''$ betetzen, ezta frekuentzi apalenean ere. Beraz, material hauek ez dute solido antzeko portaera azaltzen eta horrek polimero-karga sare mistoa ez dela osatzen frogatzen du. Hots, gure PUR/Grafeno nanokonpositeetan ez da perkolazio sarerik lortzen, nahiz eta konzentrazio altuak (% 8) erabili. Emaitzak alderatzeko intentzioarekin,



3. irudia. Modulu elastikoa G' eta modulu likatsua G'' frekuentziaren aurrean irudikatu dira bi nanokonposite ezberdinentzat: PUR/KNT eta PUR/Grafenoa. Zehazki, grafikan PUR hutsa, PUR/KNT % 4 eta PUR/grafeno % 8 irudikatu dira. PUR/KNTren datuak [6] erreferentziatik hartuak dira. Irudian agertzen diren MWCNT siglek Multiwalled carbon nanotube esan nahi dute.

3. irudian bertan PUR/KNT % 4 nanokonpositearen emaitzak aurkezten dira. Begi bistan geratzen da kasu honetan perkolazio atalasea gainditu eta polimero-karga sare mistoa osatzen dela; izan ere, frekuentzi apalenean $G' > G''$ portaera betetzen da. Karbono nanotutuekin perkolazioa lortu ahal izatea eta, ordea, grafenoarekin lortu ezin izana emaitza interesgarria da: Adibidez konduktibitate elektrikoa eta termikoa arras hobetzen dira perkolazioa gainditzean eta hori ez da posible izango gure PUR/Grafeno nanokonpositean, bederen, grafeno edukia ez bada handitzen. Baina grafeno kontzentrazioa handitzeak polimero-piezak ekoizteko beharrezkoa den fusio-prozesaketa eragotzi egin dezake. Emaitza eskas honen aurrean sortzen den galdera honako hau da: Zergatik erakusten du grafenoak zailtasun berezia perkolazio ataria emateko? Bi arrazoi nagusi antzeman daitezke: a) Darabilkigun produktu komertziala ez da grafeno hutsa, grafeno eta grafito nahas-

keta baizik b) Erabilitako dispertsio prozedura ez da egokia. Gure laborategian egindako neurketen arabera [14] lan honetan erabilitako nanokargaren esfoliazio maila kaskarra da, hots, xaflak ez daude aske, pilatuak baizik, eta horrek grafito antzeko agregatuen sorrera lekarke. Bestetik, grafenoa PUR matrizearen baitan dispertsatzeko egoera kondentsatua erabili dugu, inongo disolbatzailerik erabili gabe, eta prozedura honen bitartez lortu daitekeen dispertsio maila ez da handia izaten. Emaitzak hobetzeko grafenoaren kalitatea hobetu beharko litzateke, baina dispertsio metodoari dagokionean funtsean berdina izan beharko litzateke. Alegia, disolbatzaileak erabiltzea ez litzateke bide egokia izango, industrian horien erabilera desegokia delako.

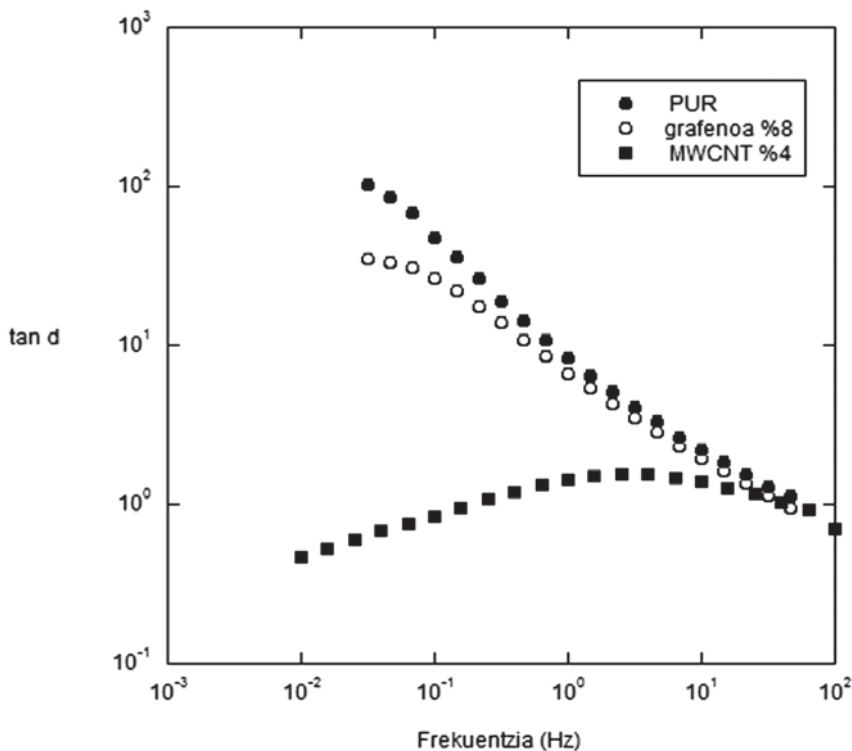
Lorturiko emaitza dinamikoak beste ikuspegi batetik aztertzeko, 4. irudian tan δ funtzioa aurkezten dugu PUR hutsa, PUR/Grafeno % 8 eta PUR/KNT % 4 nanokonpositeentzat. Irudi honen esan nahia ulertzeko, 1. irudian erakutsitako testuinguruan kokatu behar dugu.

1. irudiaren frekuentzi apalekin konparatuz, 4. irudiak agertzen duenez, neurketetan erabilitako denborak katramilen labainketa/irristatze mugimenduentzat behar diren erlaxazio denborak baino luzeagoak dira. Hori dela eta, tan δ -ren handitzea ikus daiteke polimero hutsarentzat frekuentzia baxuetan, materialaren erantzuna nagusiki likatsua delako. Ordea, karbono nanotutuetan mugimendu hori oztopatua dago, PUR/KNT % 4 sistemarekin ikus daitekeen bezala. Karbono nanotutuek polimero kateekin dituzten interakzioek sortzen duten sare mistoaren ondorioz, tan δ - funtzioa murriztu egiten da frekuentzia jaisterakoan. Grafenoa daukan sistemak, ordea, PUR hutsaren joera berdina azaltzen du, 4. irudiak erakusten duenez. Beraz, nanokarga honek ez du sarerik osatzen, ez dagoelako interakzio nahikorik grafeno eta PUR kateen artean. Azpimarratzekoa da, bestalde, frekuentzi altuetan ez dagoela diferentziarik nanokonpositeen eta PUR hutsaren artean. Izan ere, 4. irudiko frekuentzia altuenek 1. irudiko frekuentzia ertainen joera erakusten dute, hots, katramilen eragozpena. Eragozpen hau lokalagoa edo gertukoagoa denez, berdina da polimero hutsetan edo nanokonpositetan. Beste hitz batzuetan esanda, fluxuaren ikuspegitik polimero-karga sare mistoak kate osoaren mugimendua oztopatzen du. Aldiz, katearen zati baten mugimendu partziala ez du oztopatzen, eta horregatik ez du eraginik katramilen mugimendu hurbiletan.

4. irudian PUR/KNT % 4 sistemarentzat agertzen den 2. tan δ -maximoa frekuentzia jakin batean gertatzen da, frekuentzia horretan polimero kateen mugikortasunean muga bat nabaritzen delarik (ikus 1. irudia). Honela, frekuentzia horren alderantzizkoa kalkulatu λ definitu daiteke, hau da, erlaxazio prozesu baten denbora ezaugarria,

$$\lambda = 1/\omega_{\max} (6) \omega_{\max} (\tan \delta)_{\max}\text{-ri dagokion frekuentzia izanik.}$$

λ baino denbora motzagoak behar dituzten kateen mugimenduek, frekuentzia altuetan gertatzen direnek, katramilen labainketa mugimenduarekin zerikusia daukate. Nanokargak ez dute eragiten mugimendu hauetan. Sistema



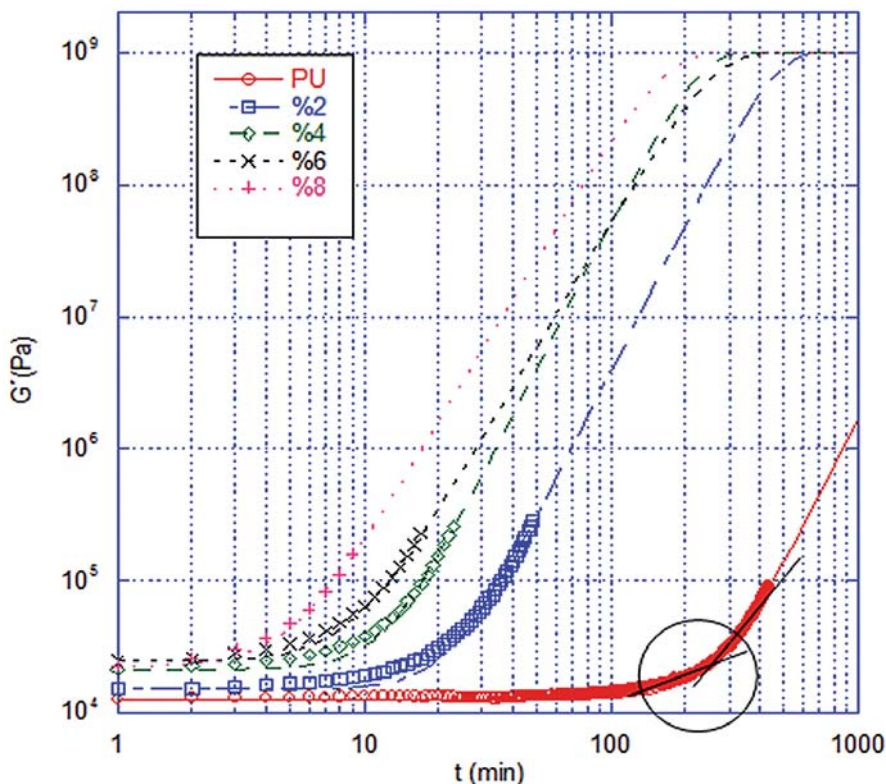
4. irudia. Galtze tangentearen irudikapena frekuentziaren aurrean sistema desberdinentzat. PUR hutsak (PUR) eta PUR/Grafeno (Grafenoa) % 8 nanokonpositeak tan δ funtzioaren igoera erakusten dute, kateen mugimendua (fluxua) aldarrikatuz, baina PUR/KNT (MWCNT) % 4 nanokonpositearen kasuan mugimendua blokeatua agertzen da polimero/nanokarga sare mistoarengatik (1. irudia ikusi). Irudian agertzen diren MWCNT sigleak «Multiwalled carbon nanotube» esan nahi dute.

guztientzat ikus daitezkeen tan δ -ren balio baxuak katramilen presentziari dagozkie. λ baino denbora luzeagoak hartzen dituzten mugimenduak, frekuentzia baxuetan gertatzen direnak, ordea, PUR/KNT % 4 nanokonpositean oztopatuak daude nanotutuen presentziagatik. 4. irudian ikusten denez eta 1. irudian azaltzen denez, frekuentzia handitu ahala tan δ -ren balioa jaisten da polimero-KNT arteko interakzioak direla eta [8,12].

4.2. Kristalizazioaren zinetikaren azterketa neurketa oszilakorren bitartez

Kristalizazio prozesuak erantzun biskoelastikoaren aldaketa inplikatzan du; izan ere, materiala likido izatetik solido izatera pasatzen da. Prozesu honen jarraipena egiteko, modulu elastikoaren G' aldaketa denboran zehar az-

tertu daiteke, neurketa oszilakor edo dinamikoan tenperatura, anplitudea eta frekuentzia konstante mantenduz. Honetaz baliatuz, grafenoak PURaren kristalizazioan duen eragina aztertu dugu. Emaitzak 5. irudian erakusten dira. Antzematen den G' -ren igoera kristalen osaketari zor zaio, polimero urtu likidoa solidotzen doalako. Emaitzek erakusten dutenez, erantzuna ezberdina da nanokonpositeetan grafenoaren edukina handitzen den neurrian. PUR hutsarekin alderatuz, nanokonpositeek denbora gutxiago behar dute kristalizatzeko, G' -ren igoera denbora laburragoan gertatzen baita. Zenbat eta grafeno portzentaje handiagoa izan, orduan eta denbora laburragoa behar da kristalizazio prozesua burutzeko. Beraz, grafenoak kristalizazio prozesua azkartzen duen nukleatzaile bezala jokatu du. Aipatu behar da agente nukleatzaileek kristalizazioa azkartzeaz gain morfologian ere eragina dutela, esferuliten tamaina txikituz eta ondorioz propietate mekanikoak aldatuz [15,16].



5. irudia. Modulu elastikoaren eboluzioa denboran zehar kristalizazioa burutzen ari den bitartean eta $T=50$ °C delarik. Lerroak 9. ekuazioaren doiketei dagozkie. Grafenoaren kontzentrazioa handitzean kristalizazioa azkartzen dela ikusten da. Kristalizazio denbora (t_c) bi tangenteen elkartze puntuan definitzen da.

Gure nanokonpositeen kasuan grafenoak eragiten duen kristalizazioaren azelerazioa onuragarria izan daiteke. Adibidez, nanokonposite hauek itsasgarri bezala erabiltzean solidotzea (behin betiko adhesioa) azkartu egingen delako.

4.2.1. Avrami-ren ekuazio moldatua

Kristalizazio isoterma Avramiren ekuazio moldatuaren bidez aztertu daiteke; honela, kristalizazioaren mekanismoari buruzko informazioa lor dezakegu. Avramik fase aldaketan zinetika azaltzen duen teoria orokorra garatu zuen, hau da, kristalizazioa modu makroskopikoan aztertu zuen [17,18,19]. Geroago eredu hori Meares-ek eta Hay-k polimero kristalizagarrientzat egokitu zuten [20,21]; izan ere, polimeroetan kristalizazioa ez baita erabatekoa, beti zati bat egoera amorfoan gelditzen delako. Avramiren ereduaren bitartez fase kristalinoaren edukia, kristalaren frakzioa (ϕ), kalkulatu daiteke (7 ekuazioa). Esponenteak (n) nukleazioa homogeneoa edo heterogeneoa den eta nukleoaren hazkuntza zenbat dimentsiotan gertatzen den adierazten du. Bestalde Avramiren konstanteak (A) kristalizazioaren abiadura adierazten du [22,23].

$$\phi = 1 - \exp(-At^n) \quad (7)$$

Avramiren ekuazioa eta 5. irudian ikusten den G' -ren igoera uztartzeko ondorengo ondorioetara heldu gara: a) Modulu elastikoaren igoera hasieran dugun likidoaren solidotzeari zor zaio, b) Modularen igoera fase kristalinoaren frakzioarekiko (ϕ) proportzionala da, d) Fase kristalinoaren frakzioaren hazkuntza denboran zehar Avramiren ekuazioaren bitartez adierazi daiteke.

Modulu elastikoaren menpekotasuna kristal-solidoaren frakzioarekiko (ϕ) ekuazio lineal honen bitartez adierazten da:

$$G' = G'_0 (1 - \phi) + G'_\infty \phi \quad (8)$$

Non G_0 egoera likidoan dugun modulu elastikoa den eta G_∞ modulu elastikoa sistema guztiz kristalinoa denean.

7. ekuazioan agertzen den ϕ kristal frakzioa Avramiren ekuazioaren (8. ekuazioa) bitartez adierazten badugu, G' -ren menpekotasuna denborarekiko lortuko dugu:

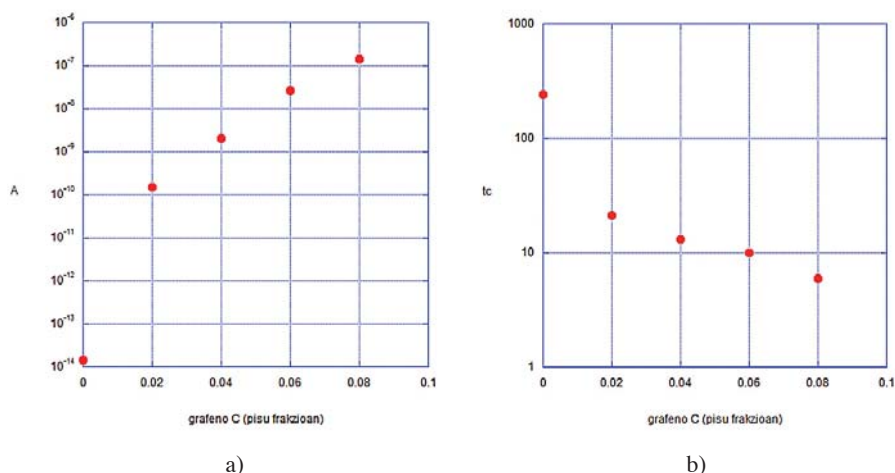
$$G' = G'_0 \exp(-At^n) + G'_\infty (1 - \exp(-At^n)) \quad (9)$$

Esperimentalki lortu ditugun modulu elastikoaren datuak 9. ekuaziora doitu ditugu, 5. irudian ikus daitekeen bezala. Doitu daitezkeen parametroen datuak 1. taulan agertzen dira.

1. taula. Kristalizazioaren datuak PUR hutsa eta nanokonposite desberdinentzat Avramiren ekuazio moldatua eta 5. irudiarren datuak erabiliz. t_c -ren definizioa 5. irudian ematen da.

n	A	t_c	%grafenoa
3,7	$1,44 \times 10^{-14}$	240	0 (PUR hutsa)
3,7	$1,54 \times 10^{-10}$	21	2
3,7	$2,10 \times 10^{-9}$	13	4
3,15	$2,62 \times 10^{-8}$	10	6
3,10	$1,46 \times 10^{-6}$	6	8

1. taulan eta 6. irudian ikus daitekeenez, kristalizazio abiadura (A parametroaren bidez adierazia) azkartzen da grafeno edukiarekin. Grafeno/PUR nanokonpositeak PUR hutsa baino azkarrago solidotzen dira. A parametroaren balioak bat datoz (t_c) kristalizazio denborarekin. Denbora hau definitzeko G' ren datuen kurbetan bi tangente eraikitzen dira, 5. irudian ikusi daitekeen moduan. 1. taulan antzeman daitekeenez (t_c) nabarmen jaisten da grafenoarekin: Esate baterako % 2 grafeno bakarrik duen laginarentzat kristalizazio denbora 10 aldiz murrizten da PUR hutsarekiko.



6. irudia. a) Avramiren (A) parametroa grafeno kontzentrazioaren aurrean; b) t_c kristalizazio denbora (5. irudian definitua) grafeno kontzentrazioaren aurrean. Parametro hauek kristalizazioaren abiadura adierazten dute.

Bestalde, emaitza biskoelastikoen bitartez (9. ekuazioa) lortu ditugun Avramiren (n) parametroen balioak, 2. taulan agertzen diren balio teorikoe-kin alderatu daitezke eta ondorioren bat atera kristalen morfologiaren inguruan. Izan ere, (n)-ren balioa jaitsi egiten da grafeno kontzentrazioa % 6 baino handiagoa denean. Jaitsiera hori bi efektuekin lotu behar da: Alde batetik, grafenoak nukleazioa heterogeneoagoa izatea dakar. Eta bestetik, nanokarga bat gehitzeak kristalen hazkuntzan eragiten du. Kasu honetan grafenoak kristalen hazkuntza erradiala mugatzen du.

2. taula. Avramiren esponentearen balio teorikoak. [22]

(n)	Hazkuntza	Nukleazio mota
4 (3+1)	Esferetan	Homogeneoa*
3 (3+0)	Esferetan	Heterogeneoa**
3 (2+1)	Diskotan	Homogeneoa
2 (2+0)	Diskotan	Heterogeneoa

* Likido azpigoztuaren (urtze tenperaturaren azpitik kristalizatu gabe dagoen likidoa) konposizio bereko nukleoak osatzen direnean.

** Ezpurutasunen gainean.

5. KONKLUSIOAK

PUR/Grafeno nanokonpositeak prestatu eta beraien propietate biskoelastikoak aztertu ditugu. Neurketa oszilakor edo dinamikoak erabili ditugu perkolazioa aztertzeko eta, era berean, kristalizazio isoterminoaren jarraipena egiteko. Perkolazioaren azterketaren emaitzak PUR/KNT konpositearen emaitzekin alderatu dira. Modulu elastikoaren, modulu likitsuaren eta galte tangentearen funtzioen emaitzek adierazten dute ez dela perkolaziorik lortzen grafenoa nanokarga bezala erabiltzen dugunean, nahiz eta % 8 grafeno erabili. Ordea, nanokonpositeak KNTekin prestatzen baditugu, nanokarga/polimero interakzioak erraz nabaritzen dira eta perkolazioa % 2 KNT kontzentraziorekin lortzen da. PUR/Grafeno nanokonpositeetan lortutako interakzio eskasa bi arrazoiri egotzi diezaiokegu: a) Grafeno komertzialaren kalitate txarrari; grafeno xafla askatuak izan ordez, xafla pilatuak ditugulako, hots grafeno-grafito nahasteak. b) Dispersioa egoera kondentsatuan burutzeari, inongo disolbatzailerik gabe. Arrazoi hauek funtsezkoak dira polimero/grafeno nanokonposite lehiakorrak komertzializatzeke.

Neurketa oszilakorren bitartez kristalizazio isoterminoaren prozesua 50 °C-tan aztertu dugu, modulu elastikoaren eboluzioa denboran zehar ja-

rraituz. Moduluaren igoerak PUR urtuaren solidotzea islatzen du; izan ere, kristalizazioan likido hutsa esekidura bilakatzen doa. Portaera honen eredu fisiko bat deskribatu dugu, bi arau hauetan oinarrituz: a) Moduluaren menpekotasun lineala solido (kristal) frakzioarekiko kontsideratu dugu b) Avramiren ekuazioa onartu dugu kristal frakzioa denboraren arabera adierazteko. Oinarri hauen bidez lortutako ekuazioak ondo doitzen ditu emaitza esperimentalak eta grafenoaren eragina PURaren kristalizazioarekiko azterketa ahalbideratzen du, batik bat ondorio hauek argituz: a) Avramiren (A) parametroak eta emaitza esperimentalen bidez definitutako t_c -k adierazten dutenez, kristalizazioa asko azkartzen da grafeno edukiarekin, nahiz eta kontzentrazioa txikia izan. b) Avramiren (n) parametroa jaitsi egiten da grafenoaren kontzentrazioa % 6 baino handiagoa denean, grafenoak kristalen hazkuntzan dimentsio mugaketa eta kristalizazio heterogenoa eragiten du. Emaitza hauen garrantzia ez datza soilik bere berritasun zientifikoan, badeute ondorio praktikoa zuzenik ere: Kristalizazioaren azelerazioak posible egiten du behin-betiko adhesioa azkarragoa izatea, PUR/grafeno nanokonpositeak *hot melt* itsasgarri edo itsasgarri fusionagarri bezala erabiltzeko.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] KIM H., ABDALA A.A., MACOSKO C.W. 2010. «Graphene/Polymer Nanocomposites». *Macromolecules*, **43**, 6515-30.
- [2] POTTS J.R., DREYER D.R., BIELAWSKI C.W., RUOFF R.S. 2011. «Graphene-based polymer nanocomposites». *Polymer*, **52**, 5-25.
- [3] KIM H., MIURA Y., MACOSKO C.W. 2010. «Graphene/Polyurethane Nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity». *Chem. Mater.*, **22**, 3441-3450.
- [4] KIM H., MACOSKO C.W. 2009. «Processing-Property relationships of polycarbonate/graphene composites». *Polymer*, **50**, 3797-3809.
- [5] DROBNY J.G. 2007. *Handbook of Thermoplastic Elastomers*. William Andrew, New York.
- [6] FERNANDEZ M., LANDA M., MUÑOZ M.E., SANTAMARIA A. 2010. «Tackiness of an electrically conducting polyurethane-nanotube nanocomposite». *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 609-614.
- [7] ROLANDO T.E. 1998. *Solvent-Free Adhesives*. Smithers Rapra Publishing, UK.
- [8] FERNANDEZ M., LANDA M., MUÑOZ M.E., SANTAMARIA A. 2010. «Thermal and Viscoelastic Features of New Nanocomposites Based on a Hot-Melt Adhesive Polyurethane and Multi-Walled Carbon Nanotubes». *Macromol. Mater. Eng.*, **295**, 1031-41.
- [9] LANDA M., FERNANDEZ M., MUÑOZ M.E., SANTAMARIA A. «The effect of flow on the physical properties of Polyurethane / Carbon Nanotubes nanocomposites: Repercussions on their use as electrically Hot-Melt adhesives». *Polym. Composite* aldizkarian argitaratzeko bidalita.

- [10] FERRY J.D. 1980. *Viscoelastic properties of polymers*. Wiley. New York.
- [11] ZOUARI R., DOMENECH T., VERGNES B., PEUVREL-DISDIER E. J. 2012. «Time evolution of the structure of organoclay/polypropylene nanocomposites and application of the time-temperature superposition principle». *J.Rheol.*, **56**(4), 725-42.
- [12] FERNANDEZ I., SANTAMARIA A., MUÑOZ M.E., CASTELL P. 2007. «A rheological analysis of interactions in phenoxy/organoclay nanocomposites». *Eur. Polym. J.*, **43**, 3171-3176.
- [13] SANTAMARIA A., UNTZUETA E. 1994. *Erreologia: Teoria eta praktika*. UEU, Bilbo.
- [14] Canales, J. Doktorego Tesia aurkeztear 2013 UPV/EHU.
- [15] FAIRGRIEVE S. 2005. *Nucleating agents*. Rapra Technology. UK.
- [16] MILOAGA D.G. 2008. *Nucleating effect of exfoliated graphite nanoplatelets on poly(hydroxybutyrate) and poly(lactic acid) and their nanocomposites properties*. ProQuest.
- [17] AVRAMI M. 1939. «Kinetics of change. I». *J. Chem. Phys.*, **7**, 1103-1113.
- [18] AVRAMI M. 1940. «Kinetics of phase change. II Transformation time relations for random distribution of nuclei». *J. Chem. Phys.*, **8**, 212-224.
- [19] AVRAMI M. 1941. «Kinetics of change. III granulation, phase change and microstructure». *J. Chem. Phys.*, **9**, 177-184.
- [20] MEARES P. 1965. *Polymers: Structure and Bulk Properties*. Van Nostrand. New York, USA.
- [21] HAY J.N. 1971. «Application of the modified avrami equations to polymer crystallisation kinetics». *Brit. Polym. J.*, **3**, 74-82.
- [22] AREIZAGA J., CORTAZAR M.M., ELORZA J.M., IRUIN J.J. 2002. *Polimeros*. Editorial Sintesis. Madrid.
- [23] PISTOR V., CONTO D., ORNAGHI F.G., ZATTERA A.J. 2012. «Microstructure and crystallization kinetics of polyurethane thermoplastics containing trisilanol isobutyl POSS». *J. Nanomater.*, doi:10.1155/2012/283031.