

MP-CT-18

MISCIBILIDAD EN MEZCLAS POLICARBONATO/POLI(ϵ -CAPROLACTONA)

María Cristina Hernández⁽¹⁾, Estrella Laredo⁽¹⁾, Alfredo Bello⁽¹⁾, Vittoria Bálsamo⁽²⁾,

Mario Grima⁽²⁾ and Alejandro Müller⁽²⁾

⁽¹⁾ Departamento de Física, ⁽²⁾ Departamento de Ciencia de los Materiales

Universidad Simón Bolívar, Apartado 89000, Caracas 1080, Venezuela, Fax: 58 (212) 906-3527

Las mezclas poliméricas son materiales que pueden presentar propiedades intermedias entre las de los homopolímeros que las componen. La mezcla se realiza en la fase amorfa y en el caso de ser uno de los homopolímeros semi-cristalino se obtiene un material multifásico que dependiendo de la temperatura, la composición de la mezcla, la historia térmica y el modo de preparación va a presentar miscibilidades variadas que pueden ser estudiadas con técnicas que exploran propiedades del material a distintas escalas. El sistema poli(carbonato)/poli(ϵ -caprolactona), PC/PCL, que ha sido repetidamente reportado como una mezcla miscible en la fase amorfa, va a presentar estados semicristalino-semicristalino, semicristalino-amorfo y amorfo-amorfo dependiendo de la composición. Trabajos previos¹ encuentran una única temperatura de transición vítrea, T_g , en una posición intermedia entre la de los dos componentes, en todo el rango de composición. La controversia surge en la variación de la T_g de la mezcla con la composición ya que no todos los autores encuentran que esta variación está bien descrita por la ley de Fox en todo el rango.

Las técnicas dieléctricas aplicadas a componentes que presentan segmentos con momento dipolar eléctrico son muy sensibles a las variaciones del paisaje energético que perciben los dipolos en su reorientación molecular al ser sometidos a un campo eléctrico. La técnica de corrientes de depolarización estimuladas térmicamente, TSDC, consiste en aplicar un campo eléctrico intenso ($\approx 1\text{MV/m}$) a una muestra colocada entre dos placas de un condensador, a una temperatura lo suficientemente alta para que las especies dipolares que se quieren estudiar sean móviles, i.e. que su tiempo de relajación sea pequeño ante la escala de tiempo del experimento. Esta polarización se congela, y al elevar la temperatura linealmente con el tiempo se observan picos de densidad de corriente que corresponden al retorno de los dipolos a una orientación al azar. Al aumentar la temperatura se van activando movibilidades cuya escala se va incrementando. A baja temperatura los modos γ y β representan movimientos localizados a pequeña escala mientras que a temperaturas

cercanas a la T_g del material los movimientos se vuelven cooperativos involucrando segmentos más importantes de la cadena en el origen del modo α . En el sistema PC/PCL ambos componentes son dieléctricamente activos siendo la PCL semicristalina y el PC usualmente amorfo. Como ejemplo se presentan en la Fig. 1 los resultados de TSDC obtenidos con muestras PC/PCL 20/80 con diferentes preparación y tratamiento. La primera (A) es una muestra extruída y conservada en desecador por 18 meses, moldeada a 523 K y templada.² La muestra (B) es igual a la (A) pero no fue envejecida. La muestra (C) fue crecida en solución del mismo material extruído que se usó para la muestra (B).

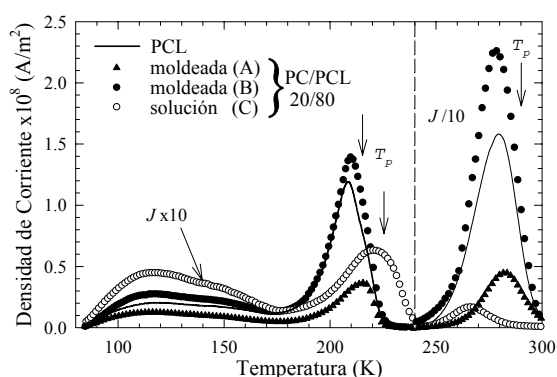


Figura 1. Espectro de TSDC de la mezcla PC/PCL 20/80 (con distintos tratamientos y preparaciones) y el homopolímero PCL.

Las muestras moldeadas presentan un espectro cuyo perfil es muy similar al del homopolímero, y no se observa desplazamiento de la relajación principal α , lo que indica una separación de fases en la zona amorfa nunca anteriormente reportada. Los dos componentes presentan reflexiones de rayos x a partir de las cuales se determinan los grados de cristalinidad. También el pico de más alta temperatura que corresponde a una polarización interfacial muestra una intensidad y posición consonas con la existencia de zonas interfaciales importantes. En la película crecida a partir de la solución el PC está en estado amorfo, el espectro de TSDC es mucho menos intenso y se observa un desplazamiento de la relajación α hacia más alta temperatura, lo que indica una mezcla de composición muy rica en PCL. Además, la relación entre las intensidades de las relajaciones de baja temperatura y el modo segmental es muy diferente a la del homopolímero lo que parece indicar que existen unas restricciones que limitan el número de entes cuya movilidad debiera manifestarse al alcanzar T_g .

¹ Cheung Y.W. and Stein R.S. *Macromolecules* **27**, 2512 (1994).

² Hernández M. C., Laredo E., Bello A., Carrizales P., Marciano L., Bálsamo V., Grimau M., Müller A. J. (en prensa en *Macromolecules*).