

# POLIMERNE MJEŠAVINE

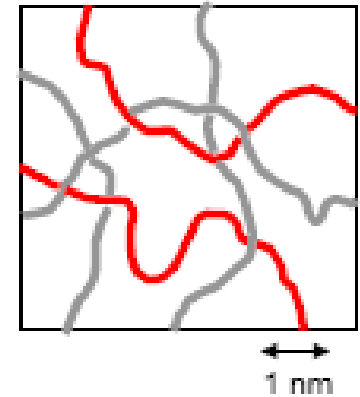
**-mješavine dva ili više različitih polimera**

**Razvoj nove mješavine (blenda) je u pravilu puno brže od razvoja novog polimera.**

# Osnovni pojmovi

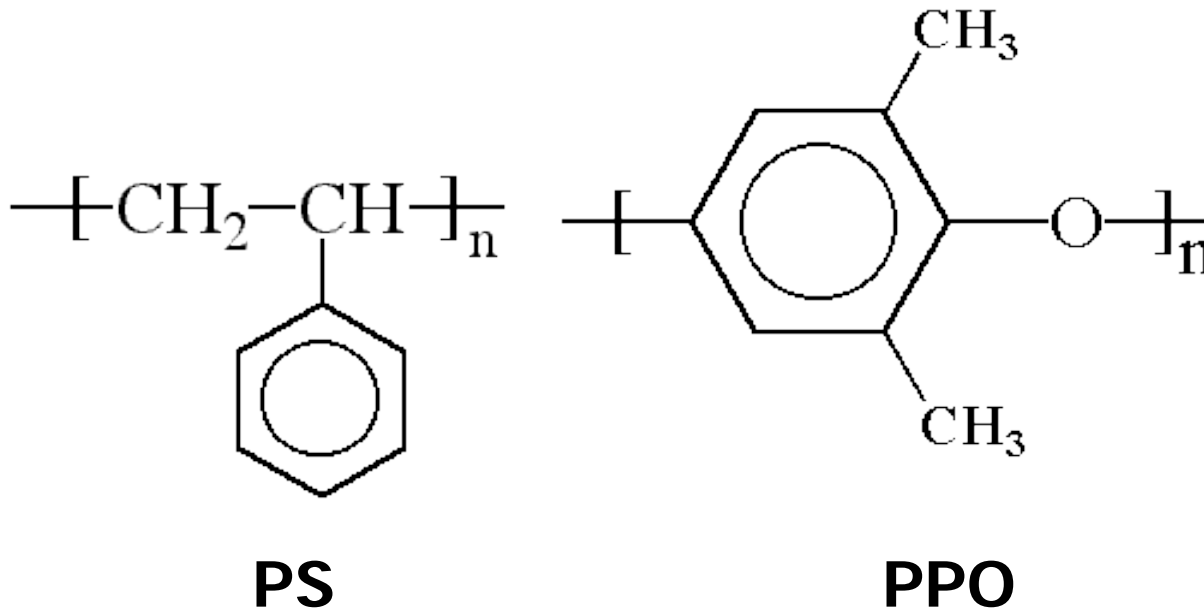
## Mješljive mješavine

-homogene na molekulskoj razini



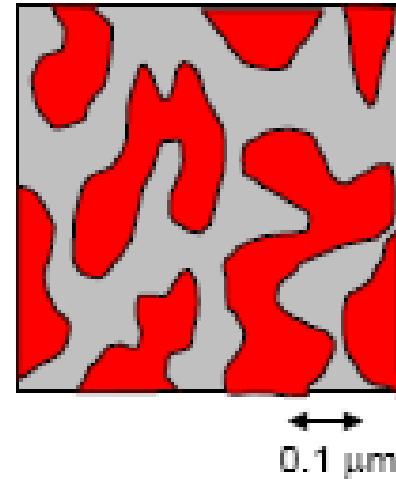
Primjeri: **PS/PPO**

**PMMA/poli(viniliden fluorid)**



## Djelomično (parcijalno) mješljive mješavine:

-homogene pod određenim uvjetima (pod nekim drugim uvjetima odjeljuju se u faze)



## Kompatibilne mješavine:

-nemješljive na molekularnoj razini (sadržavaju dvije ili više faza)

-zadovoljavaju tražena primjenska svojstva

# **Specifične interakcije koje promoviraju mješljivost:**

**Vodikove veze**

**Ionske interakcije**

**Elektron donor-akceptor  
kompleksi**

## Načini priprave polimernih mješavina

- **Mehaničko miješanje** -najjeftinije  
(Miješanje finih prašaka)
- **Otapanje polimera u zajedničkom otapalu**,  
lijevanje filma, sušenje
- Blendanje lateksa
- Upotreba **monomera** kao **otapala** za drugu **komponentu**, polimerizacija (**interpenetrirane mreže**)

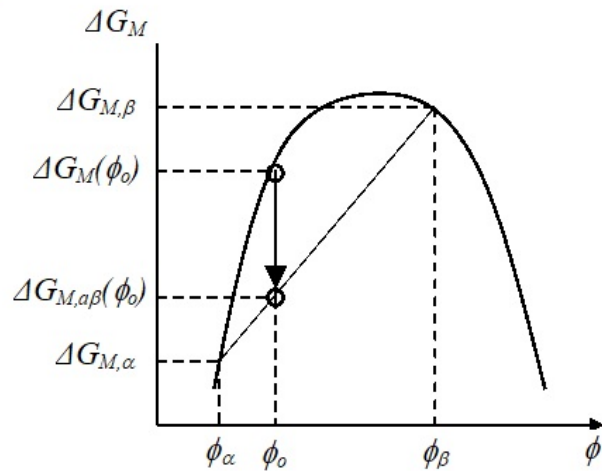
## Termodinamika polimernih mješavina

Uvjeti mješljivosti:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M < 0$$

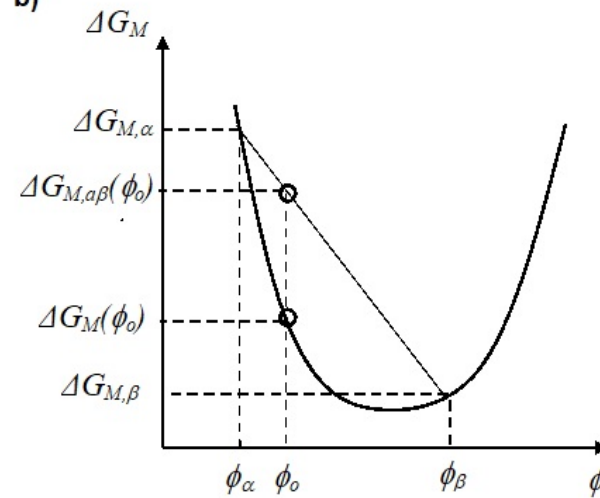
$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} > 0$$

a)



$$\Delta G_{M,\alpha\beta}(\phi_0) < \Delta G_M(\phi_0)$$

b)



$$\Delta G_M(\phi_0) < \Delta G_{M,\alpha\beta}(\phi_0)$$

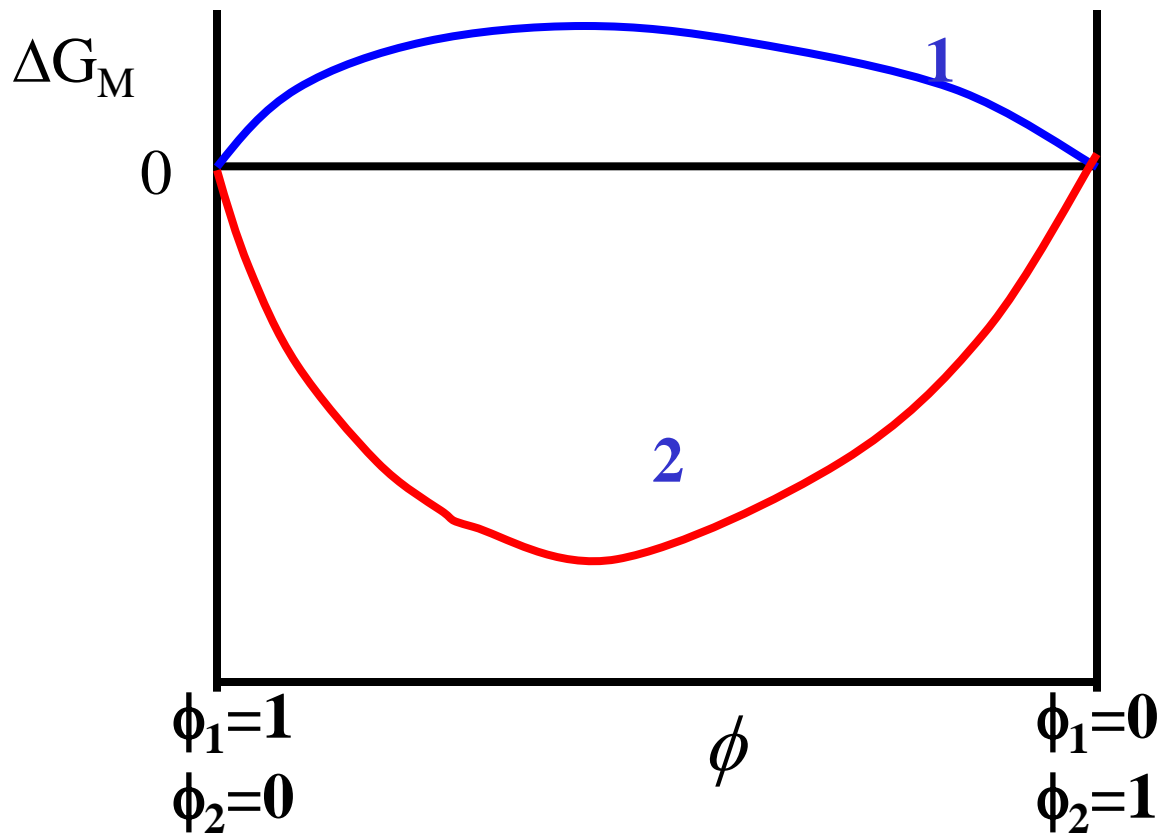
Kriterij za lokalnu stabilnost izražava se preko druge derivacije Gibbsove energije:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi^2} < 0$$

sustav je nestabilan

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi^2} > 0$$

sustav je lokalno stabilan

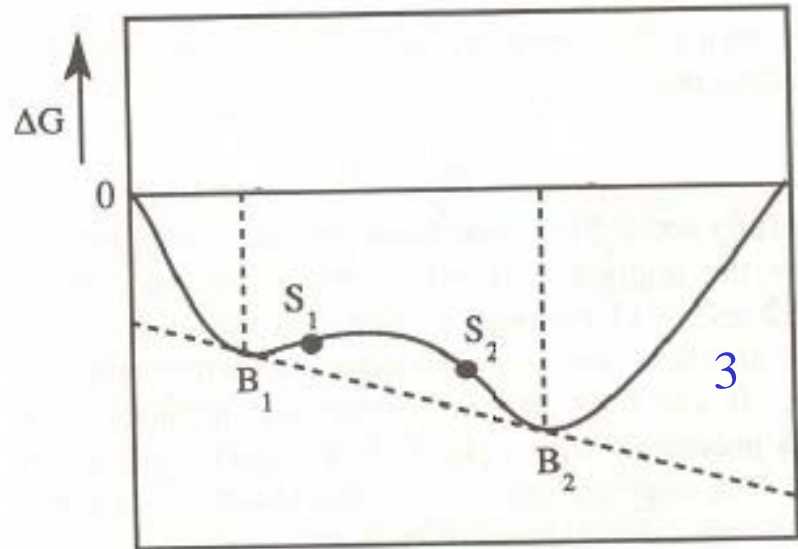


**Krivulja 1:**  $\Delta G_M > 0$ , mješavina je **nestabilna** u cijelom području sastava

**Krivulja 2:**  $\Delta G_M < 0$  ; 
$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2} > 0$$

(mješavina je **stabilna** u cijelom području sastava)





Točke  $B_1$  i  $B_2$ :  $\mu_1^I = \mu_1^{II}$

$\mu_2^I = \mu_2^{II}$

$\phi_1=1$   
 $\phi_2=0$

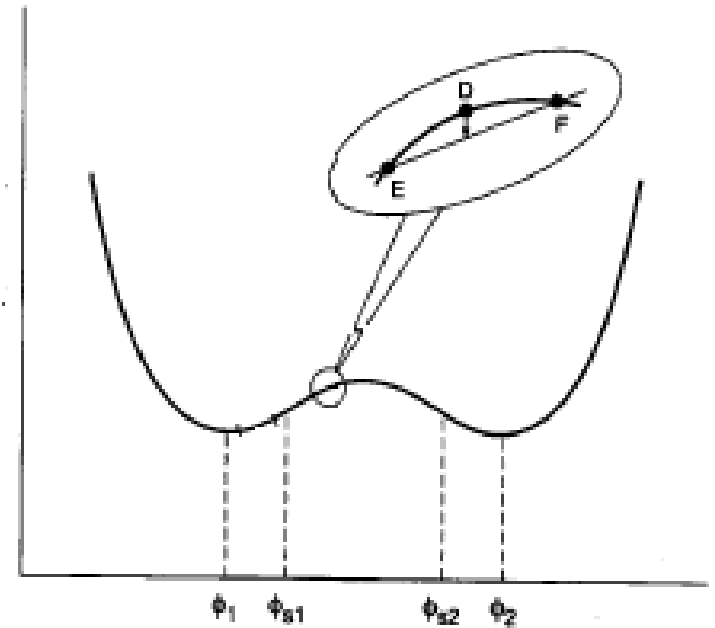
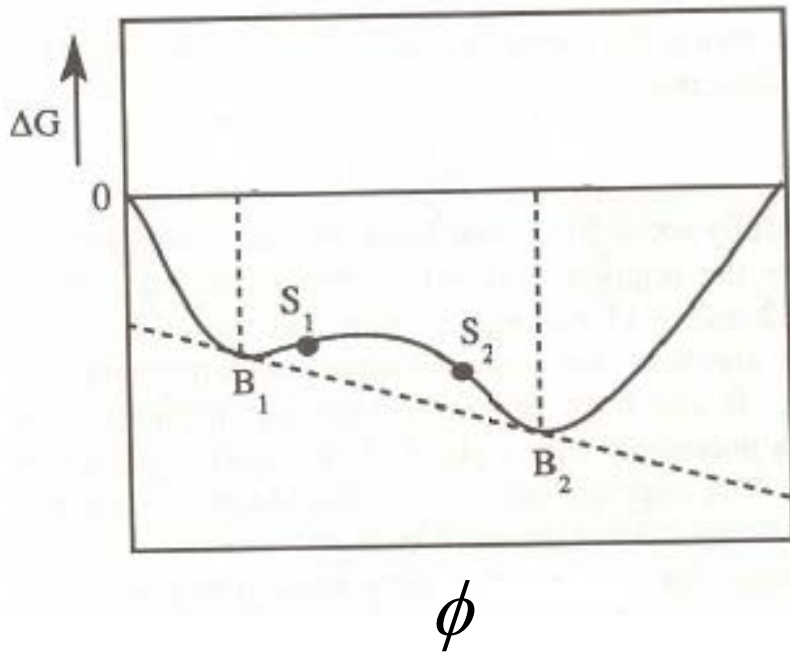
$\phi$

$\phi_1=0$   
 $\phi_2=1$

Krivulja 3:  $\Delta G_M < 0$

Točke infleksije  $S_1$  i  $S_2$ :

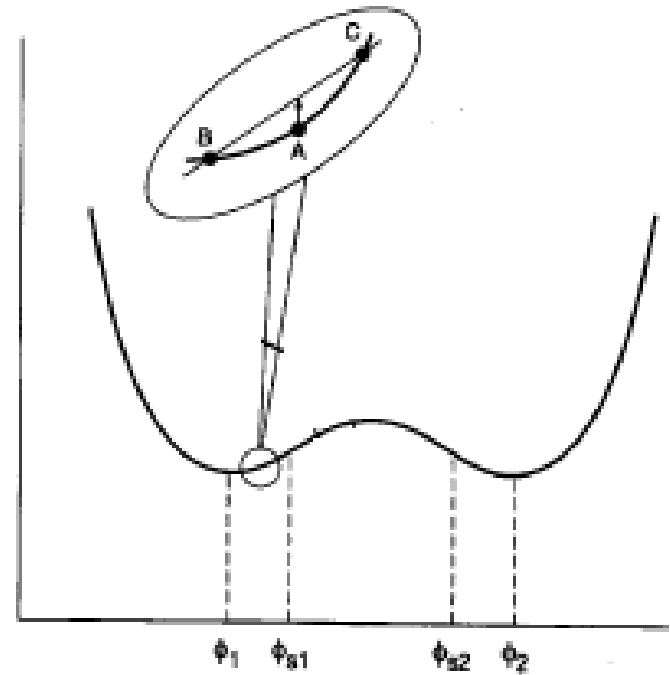
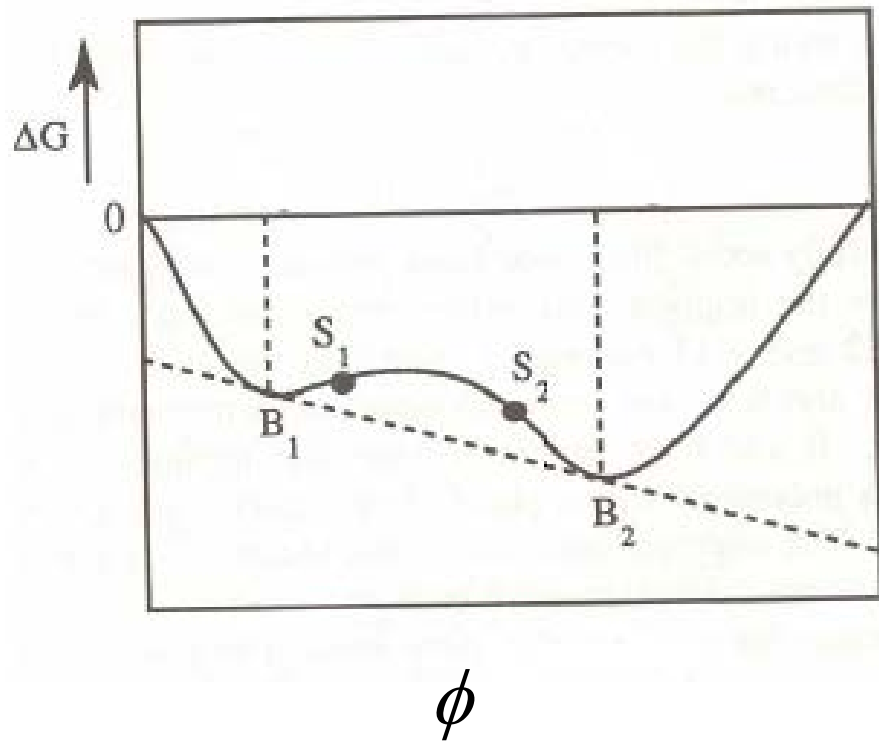
$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial^2 \phi_2^2}\right)_{p,T} = 0$$



$S_1$ - $S_2$ :

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial^2 \phi_2^2} < 0$$

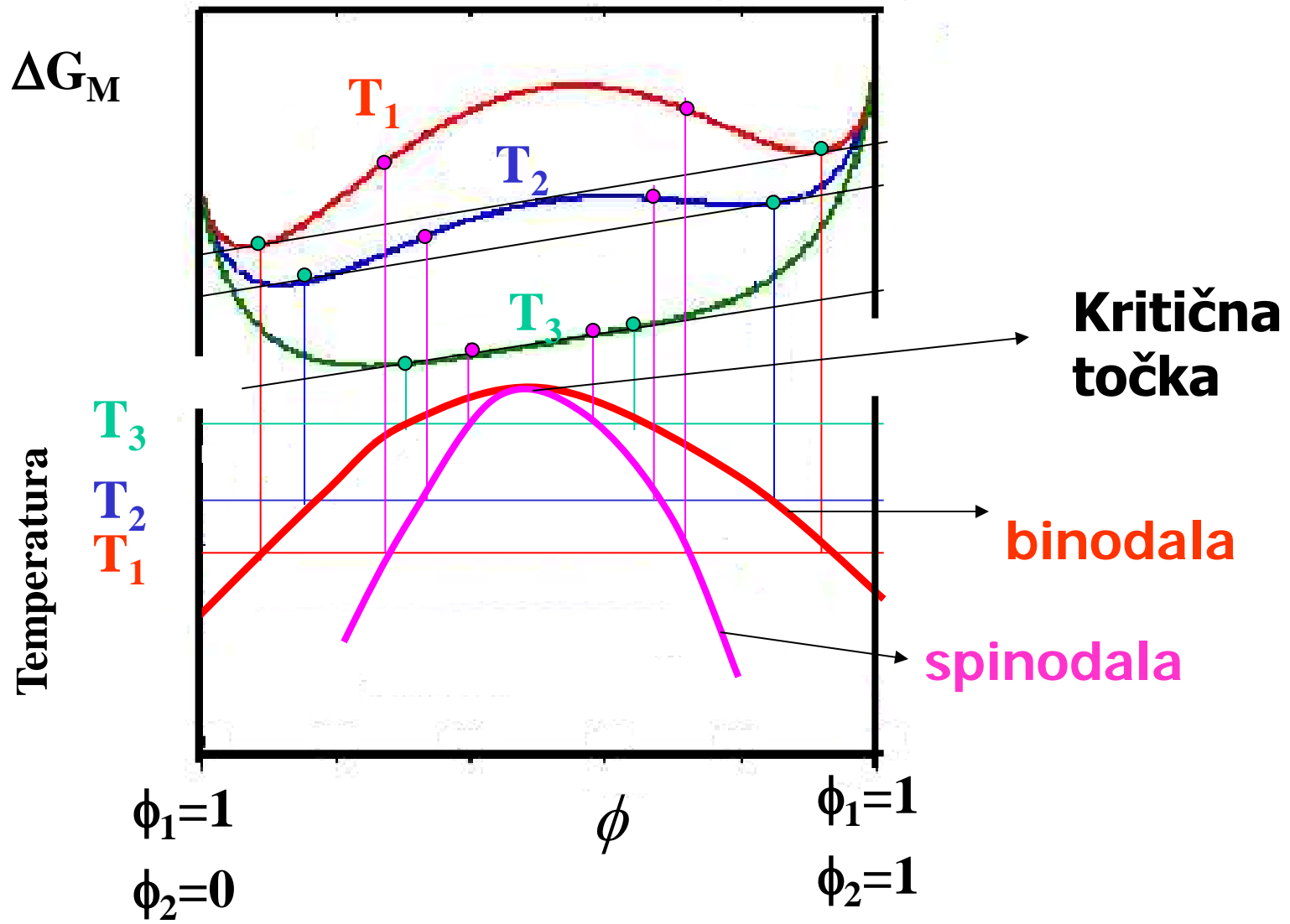
Mješavina je **nestabilna** (već male fluktuacije u sastavu mogu uzrokovati pad slobodne entalpije i odjeljivanje faza)



$B_1-S_1; S_2-B_2 :$

$$\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial^2 \phi^2} > 0$$

Mješavina je **metastabilna**,  
 (stabilna je na male fluktuacije u sastavu ali  
 nestabilna prema velikim fluktuacijama  
 sastava)



Položaj točaka  $B_1$  i  $B_2$  kao funkcija temperature čini **binodalnu krivulju**

**binodala**-ravnotežna krivulja između homogenog i heterogenog sustava (između stabilnih i nestabilnih sastava)

Položaj točaka infleksije  $S_1$  i  $S_2$  kao funkcija temperature čini **spinodalnu krivulju**

**spinodala**-granica između metastabilnih i nestabilnih sastava

## Kritična točka:

spajanje binodale i spinodale  
(konvergencija točaka  $B_1, B_2, S_1$  i  $S_2$  u jednu točku)

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_2^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial^3 \Delta G_M}{\partial \phi_2^3}\right)_{p,T} = 0$$

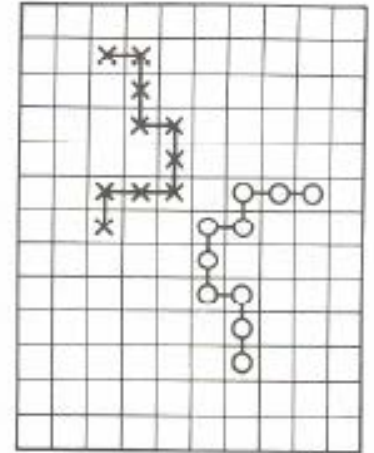
Raspodjela molekulskih masa znatno utječe na položaj kritične točke i na kompozicijsku ovisnost binodale i spinodale.

Flory-Hugginsova teorija:

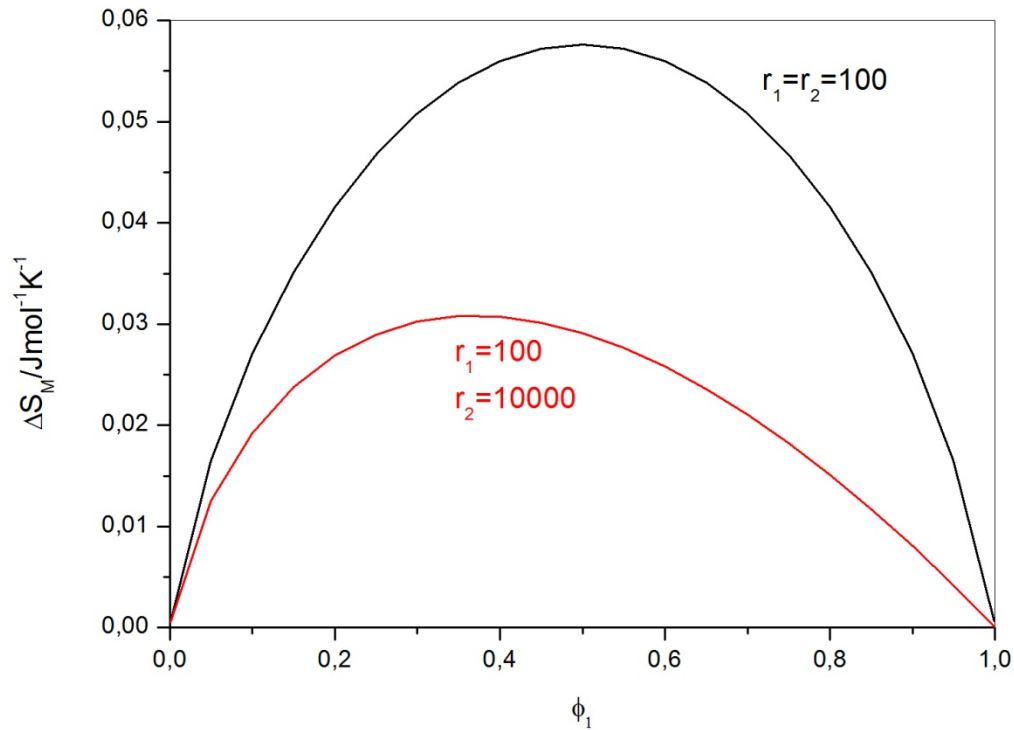
$$\Delta V_M = 0$$

$$\Delta S_M = -R \left[ \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 \right]$$

$$\Delta H_M = RT \chi \phi_1 \phi_2$$



$$\Delta G_M = RT \left[ \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right]$$



Promjena entropije miješanja za smjese dvaju polimera.

U slučaju jednakog broja segmenata/stupnjeva polimerizacije dobiva se simetrična ovisnost  $\Delta S_M$  o volumnom udjelu polimera.



$$\Delta G_M = RT \left[ \frac{\phi_1}{r_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{r_2} \ln \phi_2 + \chi \phi_1 \phi_2 \right]$$

Mala negativna vrijednost

Mješljivost:

$$\chi < \chi_{kr}$$

$$\chi_{kr} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right]^2$$

$$r_1, r_2 \rightarrow \infty$$

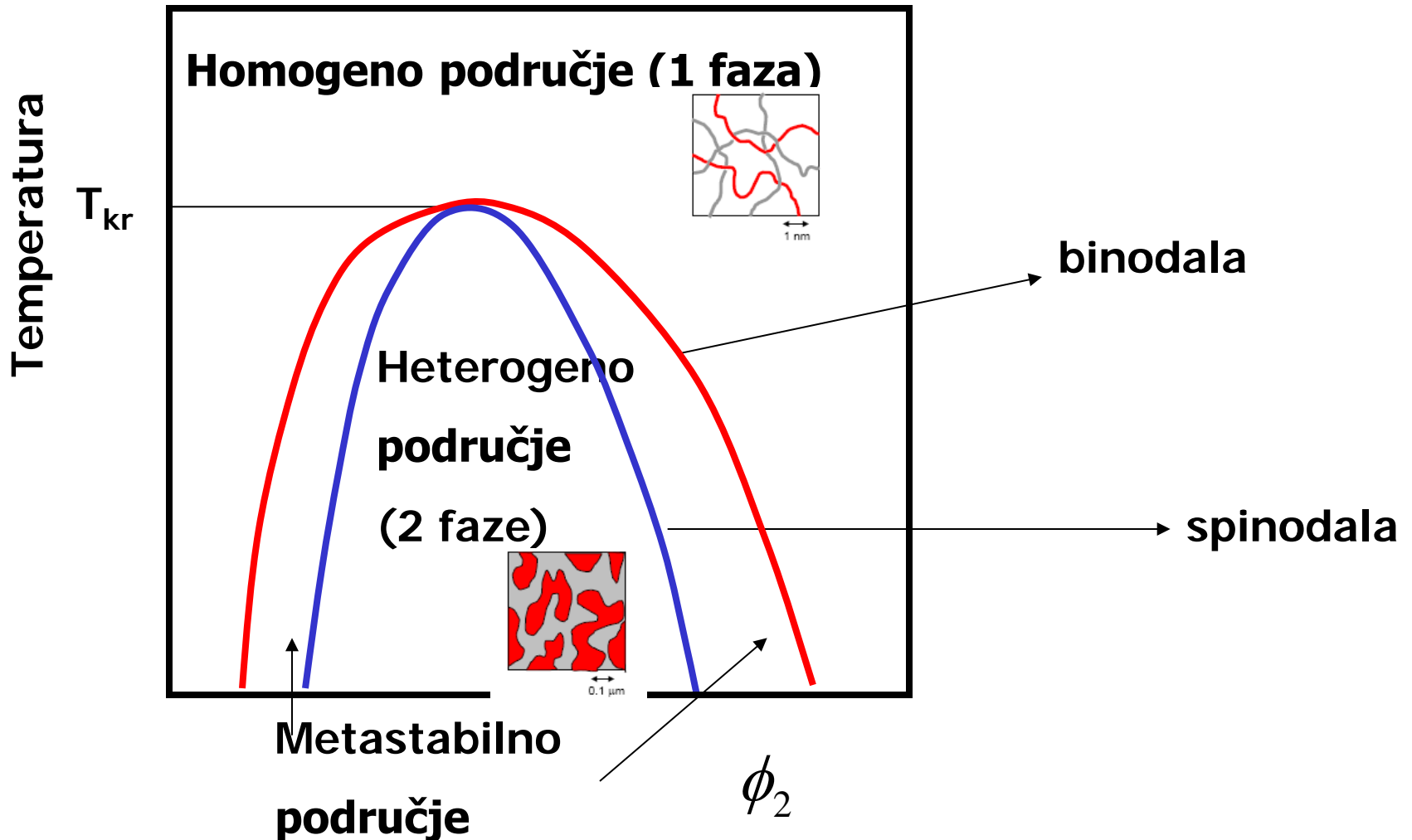
$$\Delta G_M < 0 \Rightarrow \chi < 0$$

Specifične interakcije  
(H-veze)

# Fazni dijagrami sustava s gornjom kritičnom temperaturom

(engl. Upper Critical Solution Temperature, UCST)

-Početna homogena mješavina podliježe odvajanju faza uslijed sniženja temperature



**Npr:**

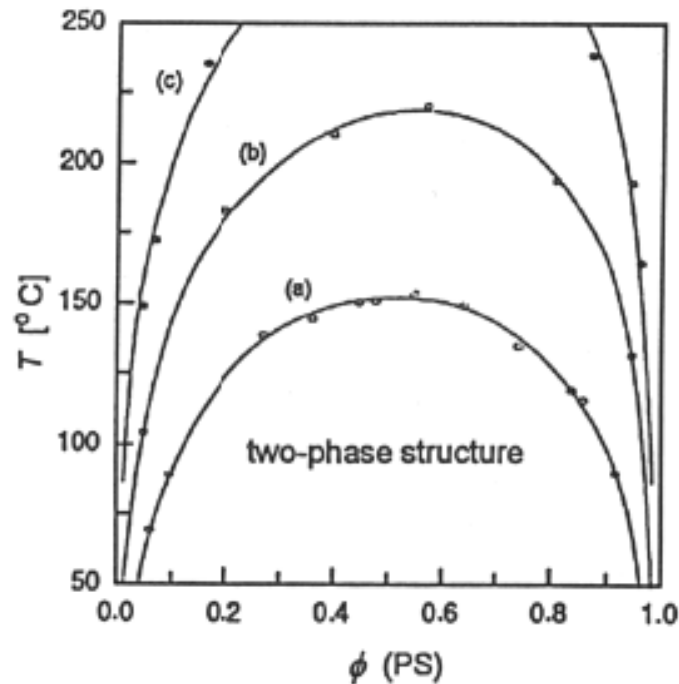
**-poliizobuten/poli(dimetil siloksan)**

**-PS/poliizopren**

**-poli(etilen oksid)/poli(propilen oksid)**

**-S povećanjem molekulske mase gornja kritična temperatura se pomiče prema višim temperaturama**

- Polystyrene and polybutylene blends as a function of molecular weight



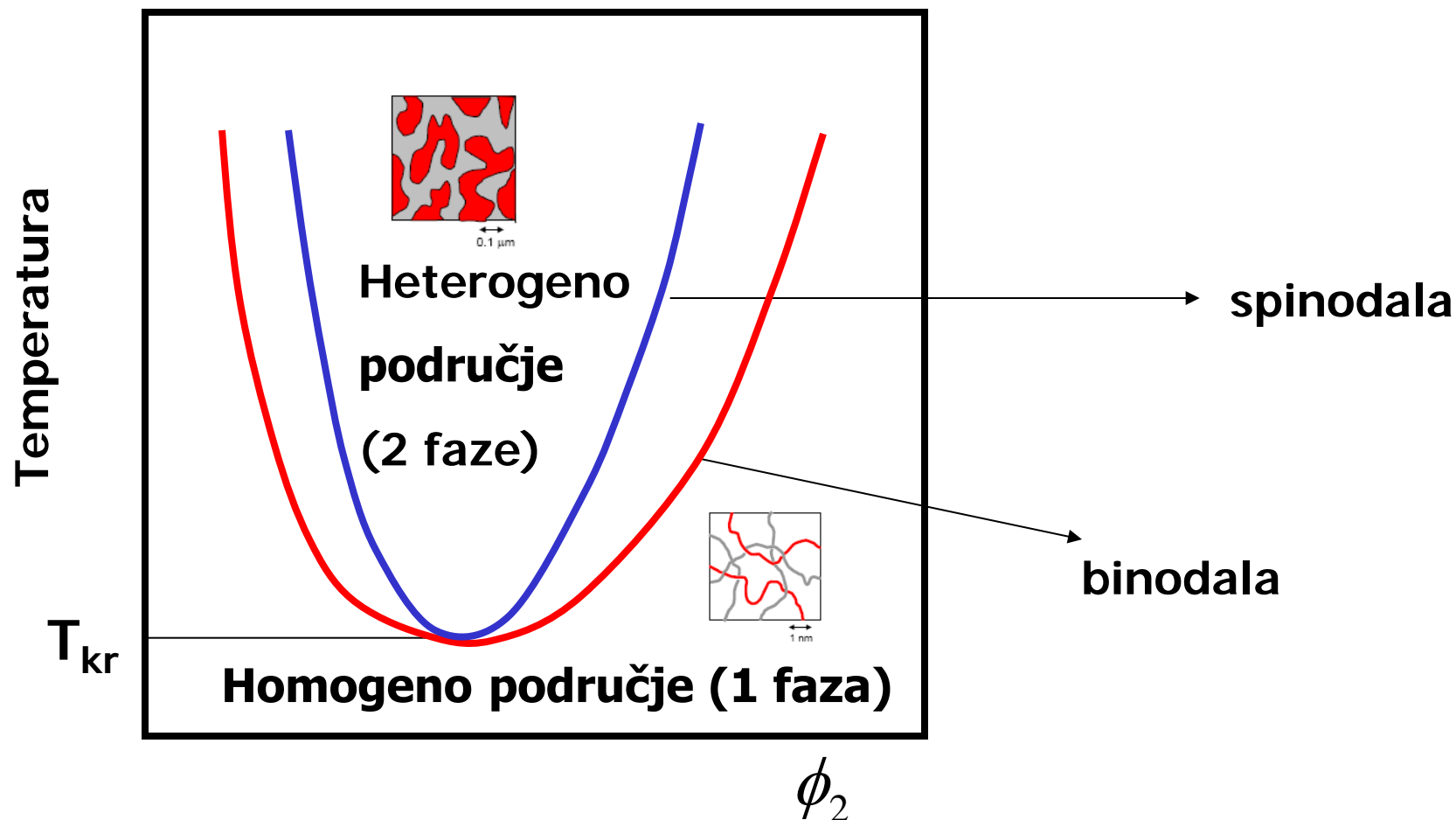
$M(\text{PB}) = 2350$

- $M(\text{PS}) = 2250$
- $M(\text{PS}) = 3500$
- $M(\text{PS}) = 5200$

# Fazni dijagrami sustava s donjom kritičnom temperaturom

(engl. Lower Critical Solution Temperature, LCST)

-Početna homogena mješavina podliježe odvajanju faza uslijed povišenja temperature



## **Sustavi s donjom kritičnom temperaturom:**

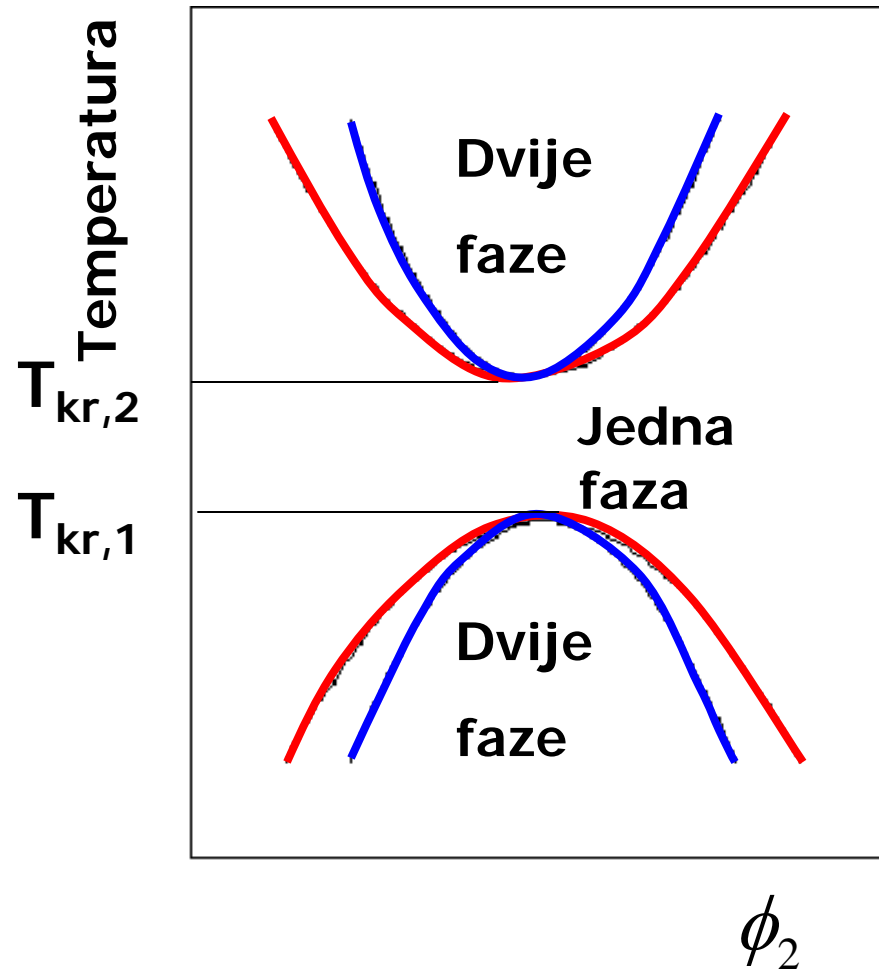
**PS/poli(vinil metil eter)**

**-polikaprolakton/poli(stiren-co-akrilonitril)**

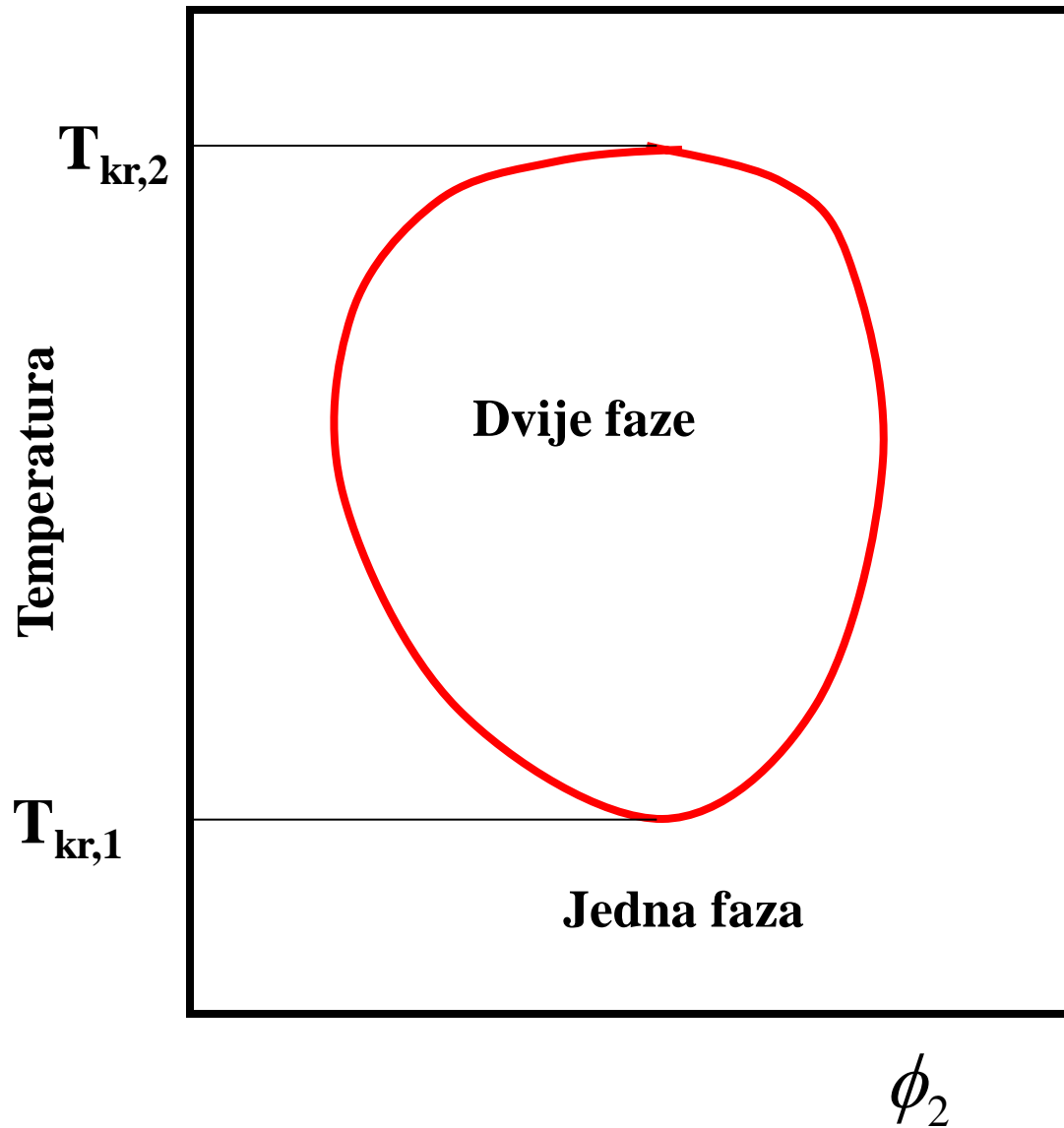
**-PMMA/ poli(stiren-co-akrilonitril)**

**-S povećanjem molekulske mase donja kritična temperatura se pomiče prema nižim temperaturama**

# Sustavi i s donjom i s gornjom kritičnom temperaturom



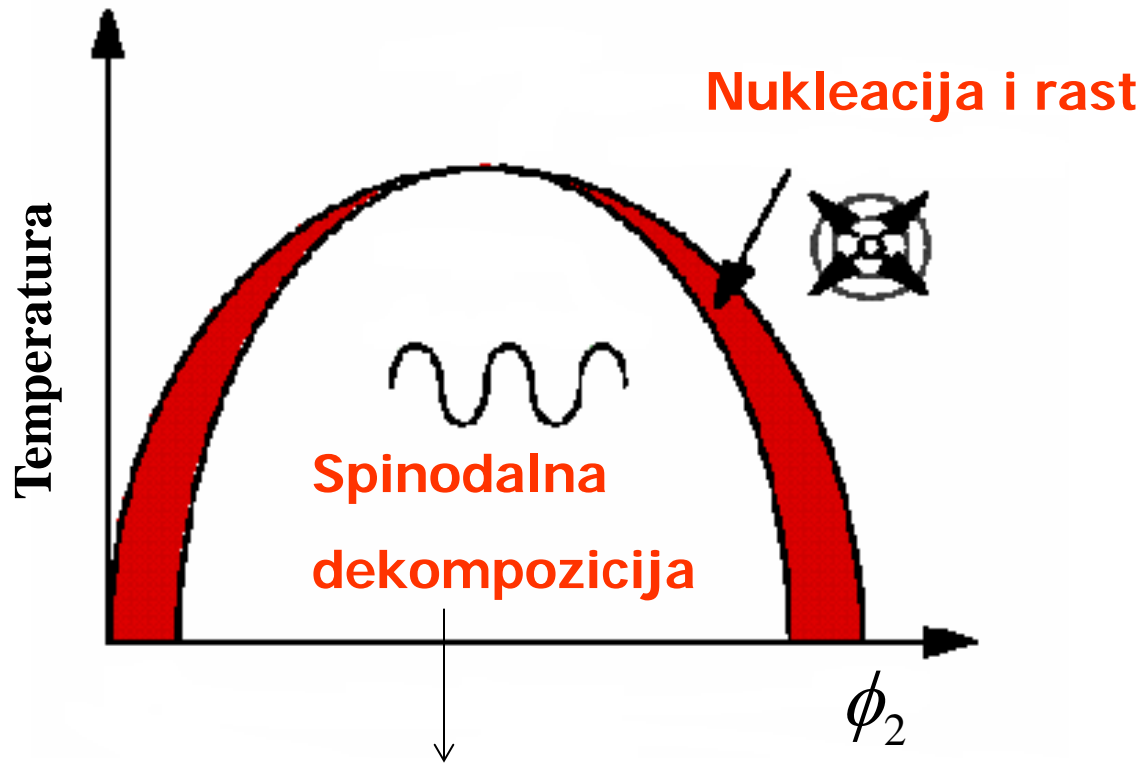
**Donja kritična temperatura > Gornje kritične temperature**



**Donja kritična temperatura < Gornje kritične temperature**

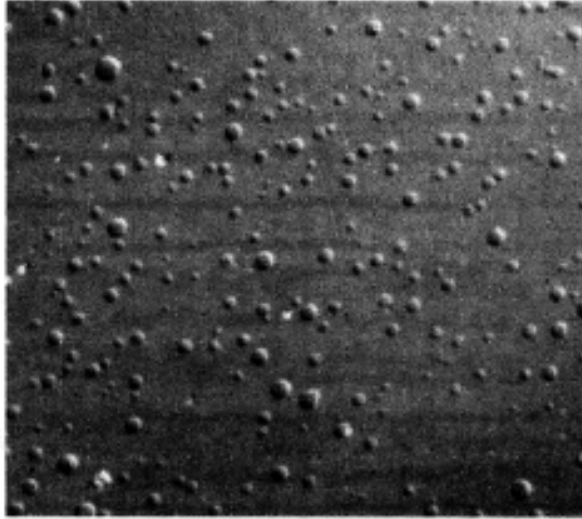


# Mehanizmi faznog odvajanja



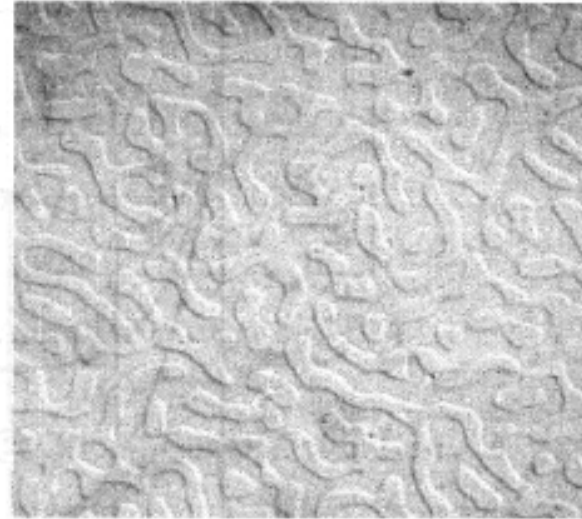
Do difuzije komponenata dolazi s područja manje u područje veće koncentracije („negativna“ difuzija).

# Karakteristične mikrostrukture



## Nukleacija i rast

Mala sferična područja druge faze koja rastu tijekom vremena

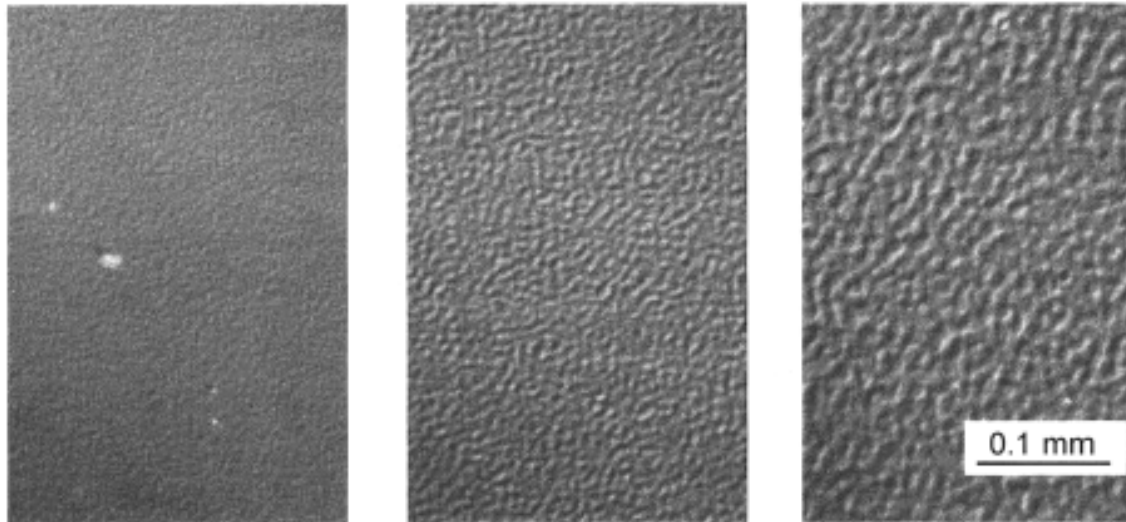
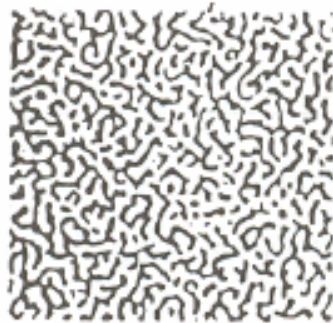


## Spinodalna dekompozicija

Početna struktura-  
domene svake od faza  
su međusobno  
povezane

binarni sustav  
unutar  
spinodalnog  
područja  
formira u  
početku  
**bikontinuiranu**  
morfologiju

U kasnijim stadijima spinodalne dekompozicije nastaju sferoidne domene



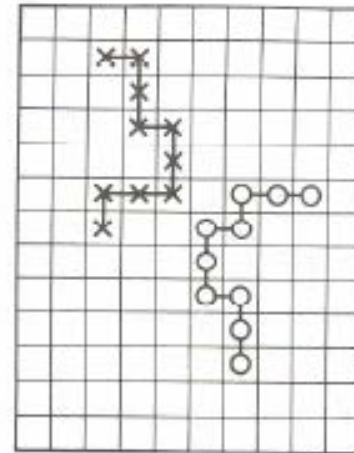
**Fig. 3.35.** Structure development during the late stages of spinodal decomposition observed for a PS/PBr<sub>x</sub>S-(1:1) mixture. Micrographs were obtained during annealing at 200 °C ( $< T_c = 220$  °C) for 1 min (*left*), 3 min (*center*) and 10 min (*right*) [17]

## **Faktori koji uzrokuju razdvajanje faza tijekom preradbe homogene mješavine polimera:**

- promjene temperature**
- isparavanje otapala**
- porast molekulske mase**

## Granična površina polimer/polimer

**Entropija miješanja** makromolekula  $\Delta S_M$  je vrlo mala  
→ čak i vrlo mala pozitivna **entalpija miješanja**  $\Delta H_M$   
može biti dovoljna da spriječi nastajanje homogene  
mješavine dva polimera



U polimernim sustavima u pravilu postoji ispreplitanje molekula dviju faza u području granične površine (*interdifuzija*).

**Ispreplitanje** segmenata makromolekula na graničnoj površini

→ **povećanje entropije**  
(poželjne promjene u slobodnoj energij)

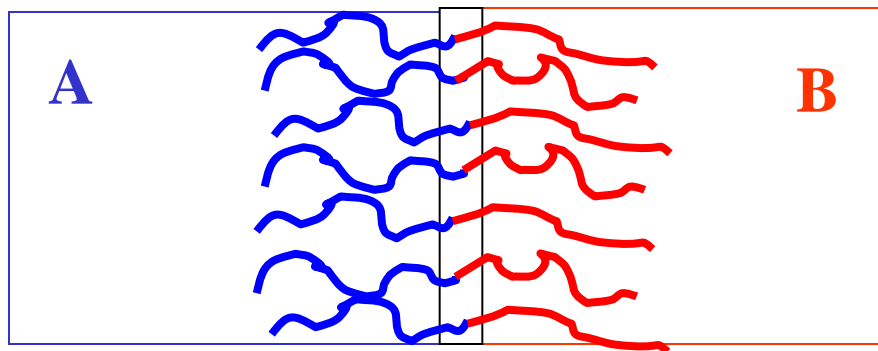
→ **molekulske mase** makromolekula moraju biti **veće od neke kritične vrijednosti**

Polidisperznost polimera (**nehomogenost s obzirom na molekulsku masu**): granična površina može biti bogatija na molekulama niske molekulske mase i krajevima lanaca.

Da bi dispergirali 2 **nemješljiva polimera A i B** jedan u drugom sustavu se dodaju aditivi za poboljšanje mješljivosti, (*kompatibilizatori*) čiji jedan dio molekule "traži" **A**-tip okoliša a drugi dio **B**-tip.

(To ne znači da će u njihovu prisustvu dva polimera postati mješljiva ali će se svojstva mješavine (blenda) u pravilu poboljšati).

Primjer 1:  
mješavina homopolimera **A** i **B** u prisustvu  
*A-B diblok kopolimera*

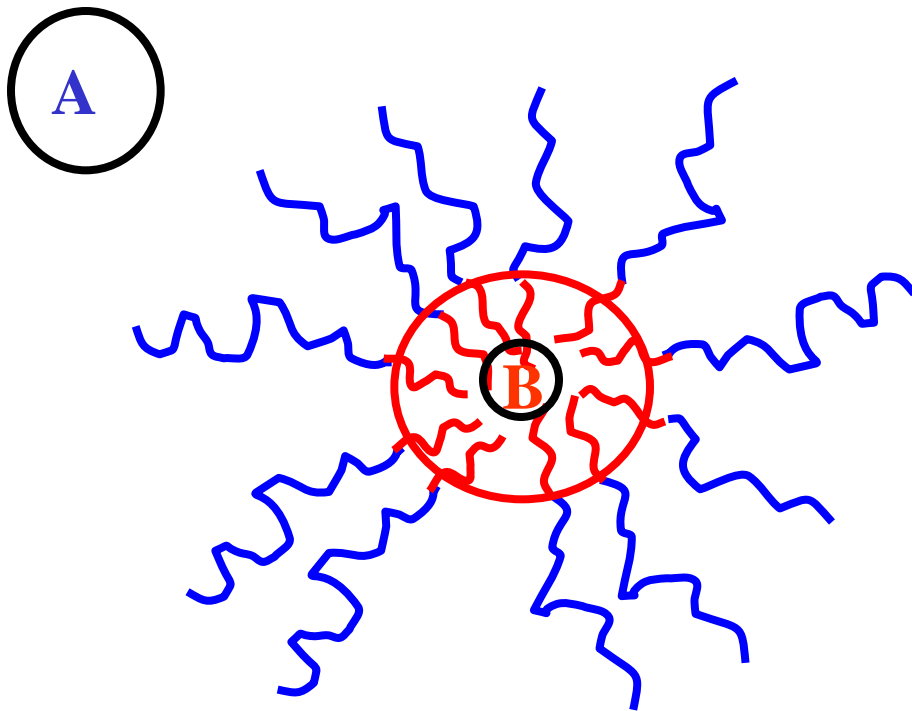




**Svojstva aditiva za poboljšanje mješljivosti ovise o :**

- strukturi molekule** (diblok, triblok, multiblok, alternirajući, nasumični, zvjezdasti, cijepljeni ili češljasti kopolimeri)
- kemijskom sastavu**
- veličini i raspodjeli molekulskih masa**
- simetriji molekule**

(Ako je npr. u **diblok kopolimeru** **blok A** veći u odnosu na **blok B**, aditiv će stabilizirati **disperziju homopolimera B** u **homopolimeru A** a ne obrnuto)



Primjer 2:

mješavina homopolimera **A** i **B** u prisustvu

*C-D diblok kopolimera*

(Homopolimeri **A, B, C,** i **D** su nemješljivi)

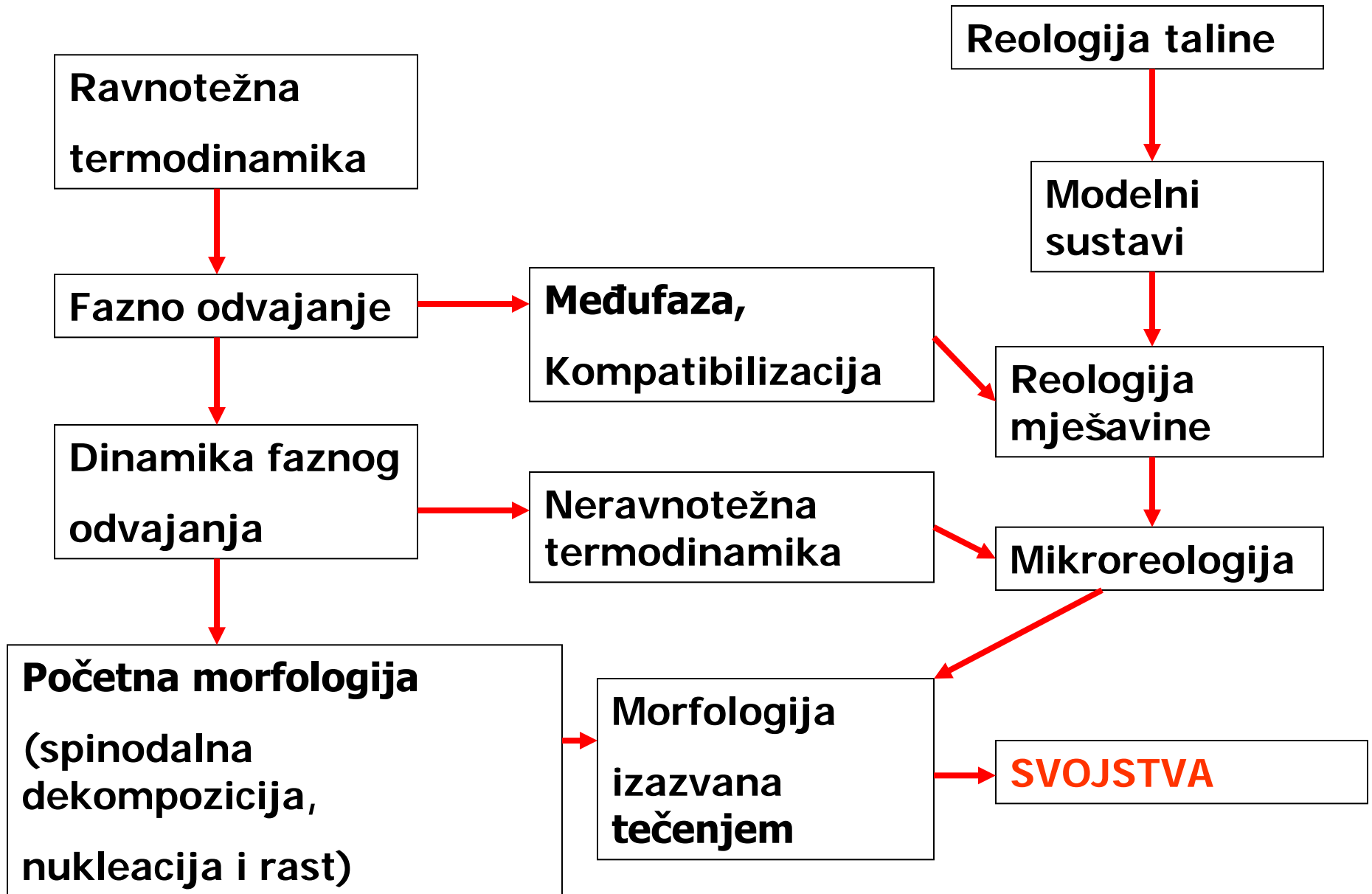
Pretpostavlja se da će **C-D blok kopolimer** djelovati kao aditiv za poboljšanje mješljivosti ako su interakcije između blokova kopolimera i faza koje oni preferiraju povoljnije od interakcija između homopolimera **A** i **B**.

## **Dizajniranje polimerne mješavine**

- **Definiranje traženih fizikalnih i kemijskih svojstava**
- **Odabir mogućih polimera**
- **Procjena prednosti i nedostataka**
- **Odabir testnih polimera**
- **Određivanje mješljivosti i metode kompatibilizacije**
- **Ekonomski faktori (cijena, kompatibilizacija, smješavanje)**

- **Definiranje idealne morfologije**
- **Odabir reoloških svojstava (uzimajući u obzir molekulske mase, koncentracije dodataka, vrste i intenzitet deformacija)**
- **Definiranje metode stabilizacije morfologije (kontrolirana brzina hlađenja, kristalizacija, kemijska reakcija, ozračivanje)**
- **Odabir optimalne metode preradbe da bi se dobila željena morfologija**

# Razvoj polimerne mješavine



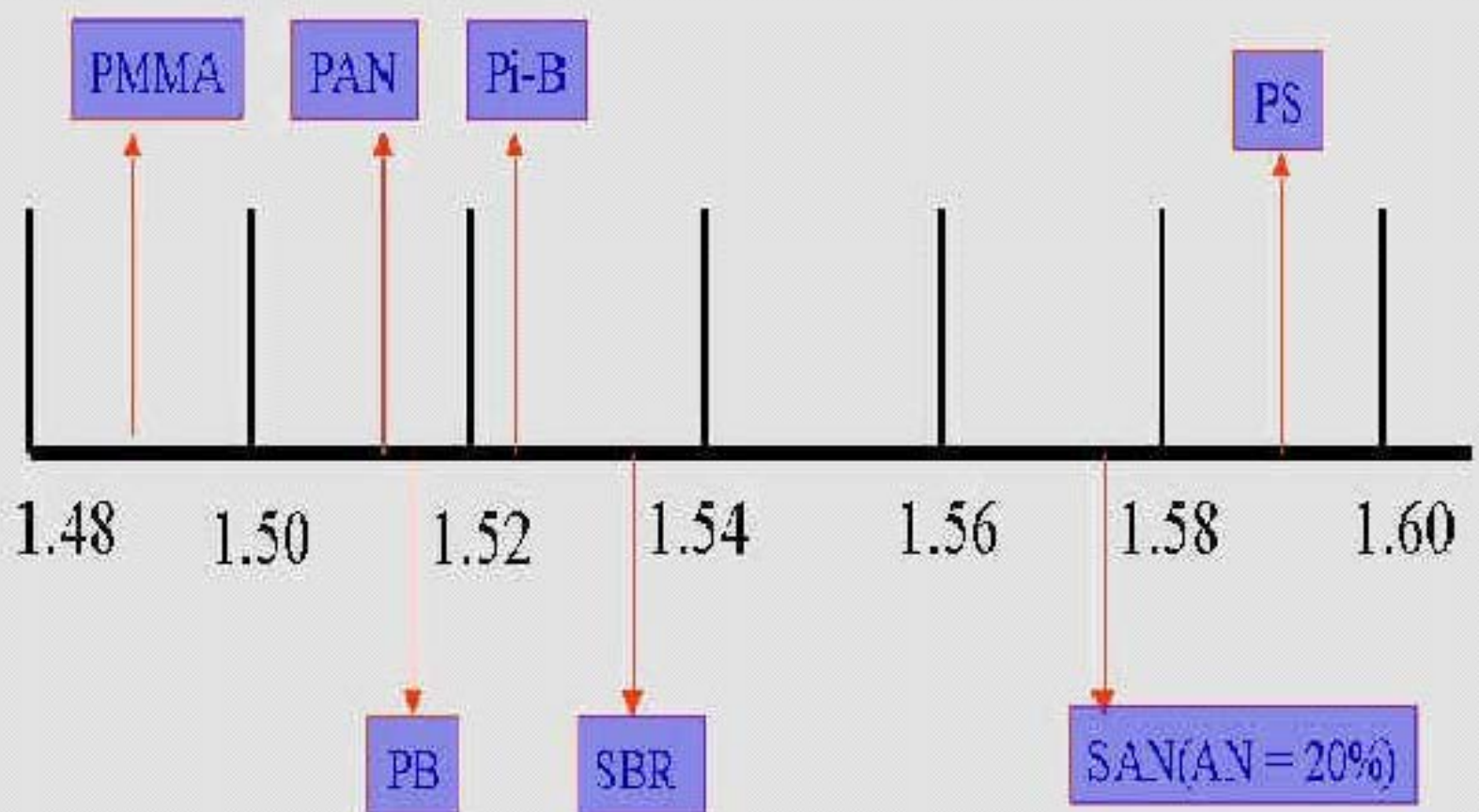
# Metode istraživanja mješljivosti

## -Optičke metode

-prozirnost filma (???)

? veličina domena u polimernoj mješavini < valne duljine svjetla

? indeksi loma 2 (nemješljiva) polimera su dovoljno bliski



Refractive index for few polymers



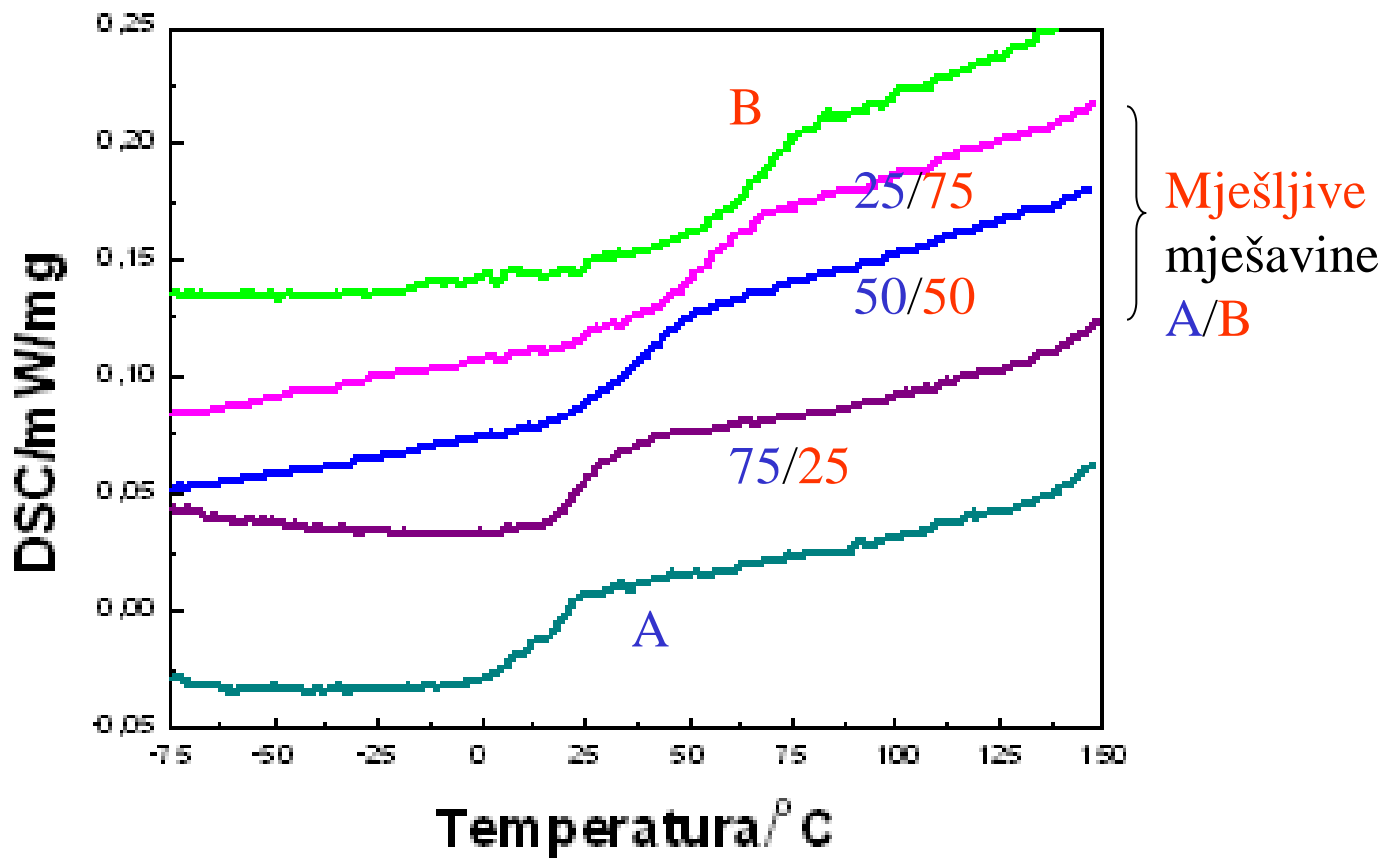
## -Određivanje staklišta , $T_g$

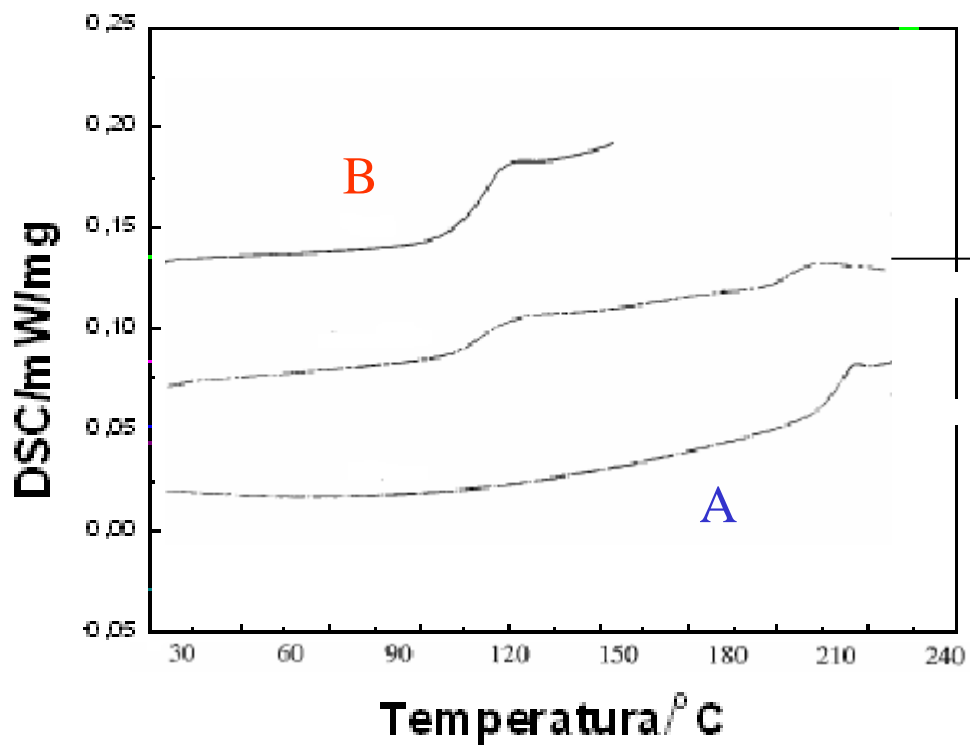
-mješljive mješavine → **1**  $T_g$   
(između staklišta čistih komponenata)

-nemješljive binarne mješavine → **2**  $T_g$   
(staklišta čistih komponenata)

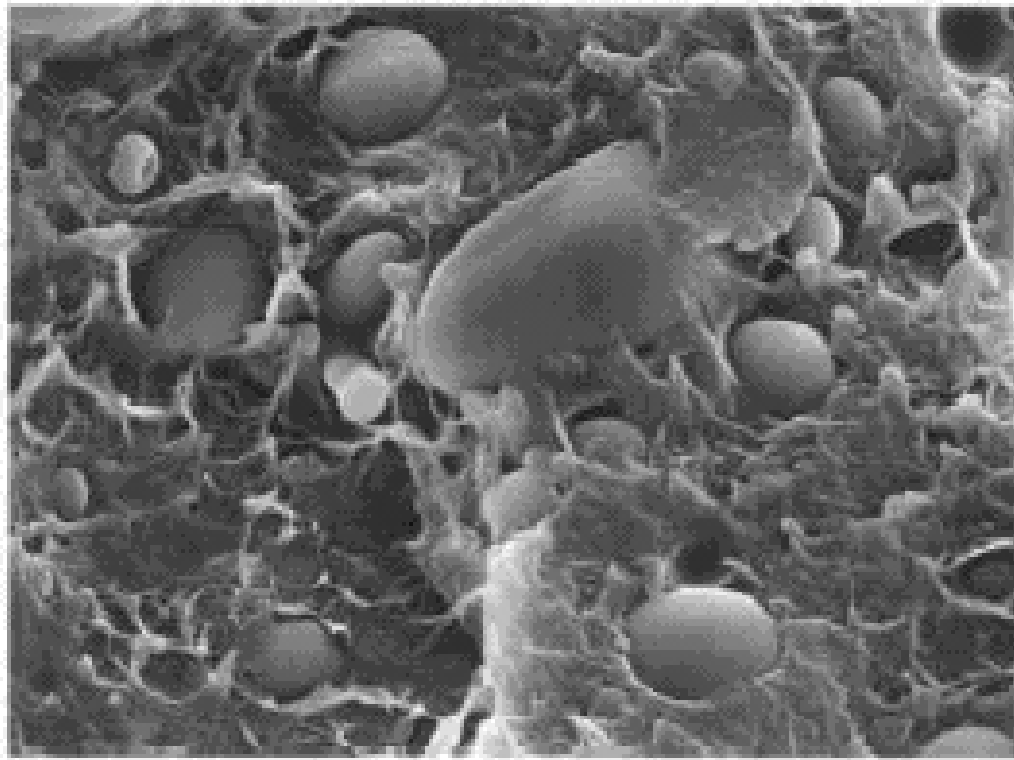
-djelomično mješljive binarne mješavine → **2**  $T_g$   
(postoji pomak u  $T_g$  prema srednjoj vrijednosti staklišta komponenata)

-Metode: DSC, DMA, dielektrična analiza





**-Istraživanja morfologije (mikrodomena u polimernoj mješavini):  
TEM, SEM, tehnika rasipanja neutrona, X-zraka..**



**Figure 03 – Scanning electron micrography of the blends - HDPE/PET**