

KOMPOZITI

POLIMER-POLIMER

- MAKROKOMPOZITI
- MIKROKOMPOZITI
- NANOKOMPOZITI (v samostojnem poglavju Nanokompoziti)
- POLIMERNE ZMESI (“mešanje” polimernih materialov)



Glede na velikost
polnila oz.
ojačitvenega
materiala

“Polymer composites are among the best
strength/weight materials”

I. MAKROKOMPOZITI in MIKROKOMPOZITI POLYMER-POLYMER

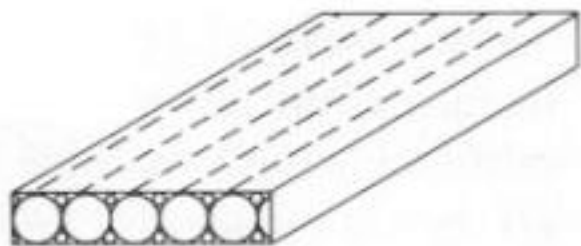
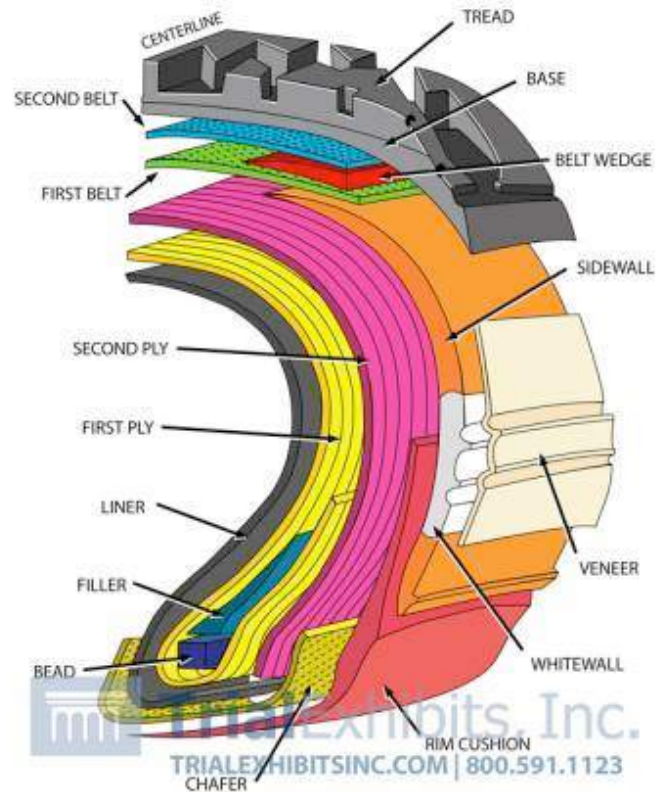
viri:

- Fredrich, K., Fakirov, S., Zhang, Z.: Polymer composites from nano- to macro scale, Springer, New York, 2004.
- Wootton, D.B.: The application of textiles in rubber, Rapra Technology LTD., Shawbury, 2001.
- Odian, G.: Principles of polymerization, 4. izdaja, John Wiley & Sons, New York, 2004.

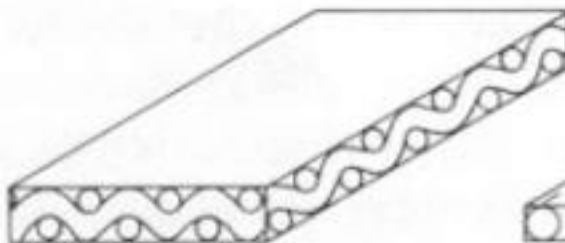
MAKROKOMPOZITI: polnila in armature večjih dimenzij (tkanina, filc, kordi, homogene plasti polimerov...)



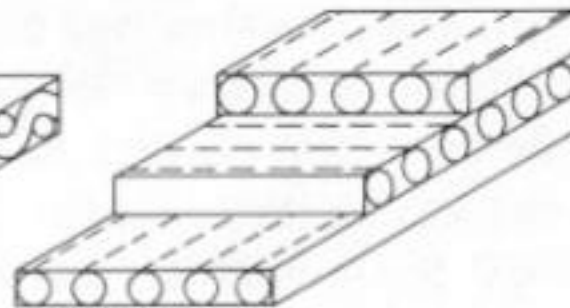
Typical Radial Passenger Tire Construction



LONG FIBERS

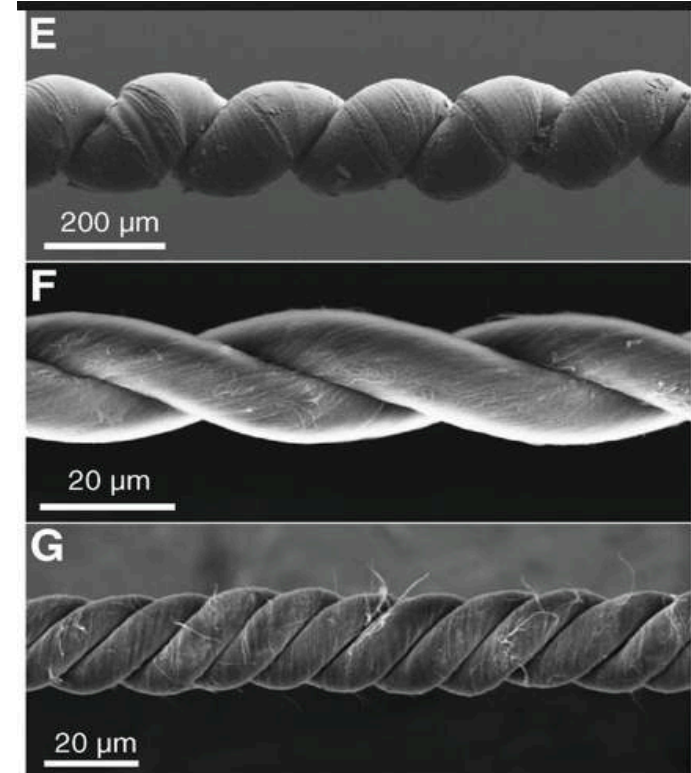
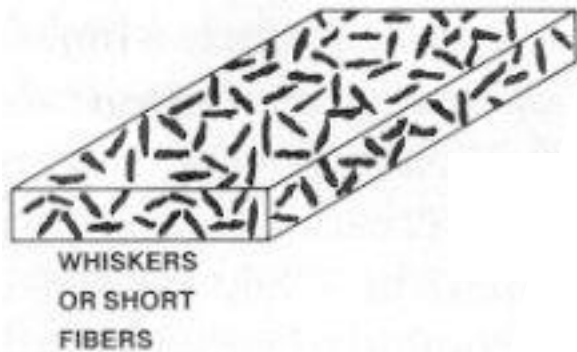


FABRIC



LAMINATE

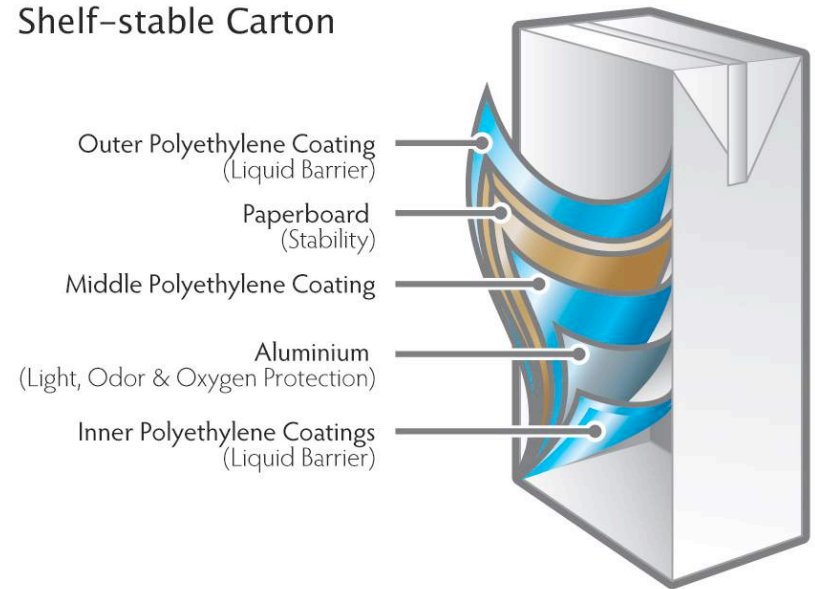
MIKROKOMPOZITI: polnilo ima mikrometrске dimenzije (posamezna kratka vlakna “whiskers”, delci duromerov...).



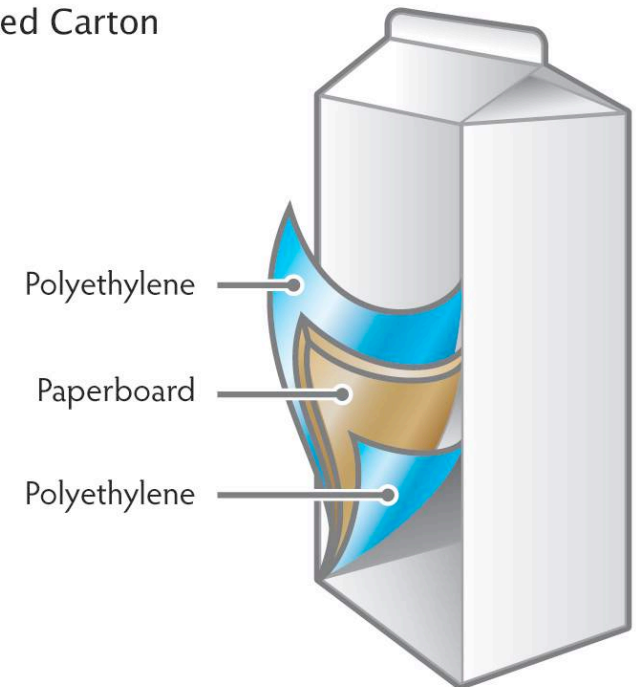
RAZLOGI ZA UPORABO MAKRO- IN MIKROKOMPOZITNIH MATERIALOV:

- Kombinirane lastnosti materialov
- Izboljšane oziroma aplikaciji prilagojene mehanske lastnosti materiala
- Izboljšana temperaturna obstojnost materiala
- Izboljšana odpornost na kemikalije
- Izboljšana odpornost na kisik
- Zmanjšana gorljivost
- Izboljšane barijerne lastnosti
- Nižja cena
- Biorazgradljivost
- Uporaba obnovljivih virov surovin in recikliranih materialov
- Specialne lastnosti (prevodnost, selektivna prepustnost ...)

Shelf-stable Carton



Refrigerated Carton



Primer: Obremenitev tekstilije v kompozitu

- Vrsta obremenitve oziroma način obremenitve vpliva na ojačitveno vlogo tekstilije

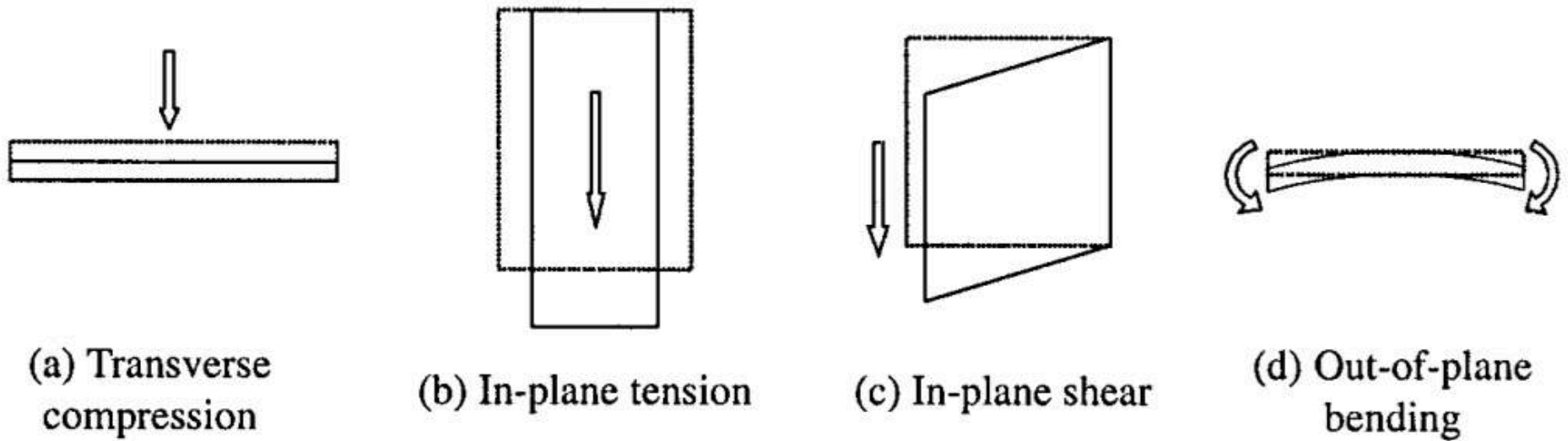
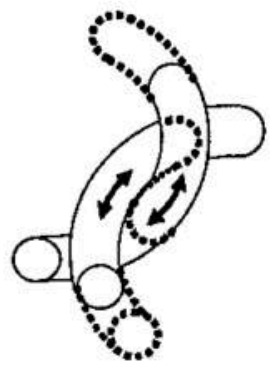


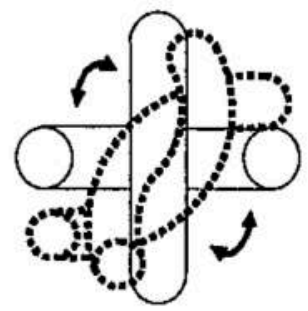
Figure 8. Macro-level fabric deformation modes.

Primer: Obremenitev tkanine

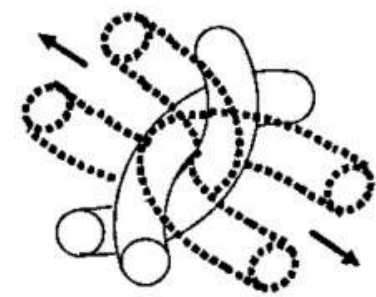
- Vrsta obremenitve oziroma način obremenitve vpliva na ojačitveno vlogo tkanine
- Način tkanja je pomembno vpliva na lastnosti kompozita



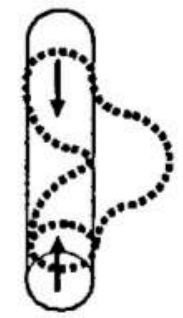
(a) Inter-yarn slip



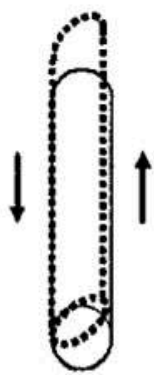
(b) Inter-yarn shear



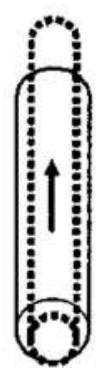
(c) Yarn bending



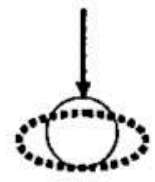
(d) Yarn buckling



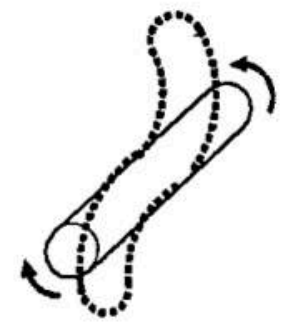
(e) Intra-yarn slip
(Inter-fiber friction)



(f) Yarn stretching



(g) Yarn compression



(h) Yarn twist

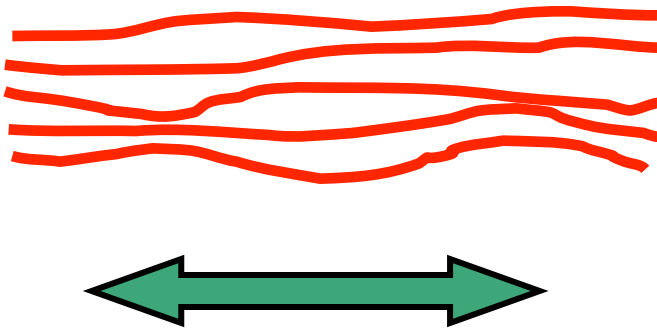
Figure 9. Micro-level fabric deformation modes.

POLIMERNA VLAKNA

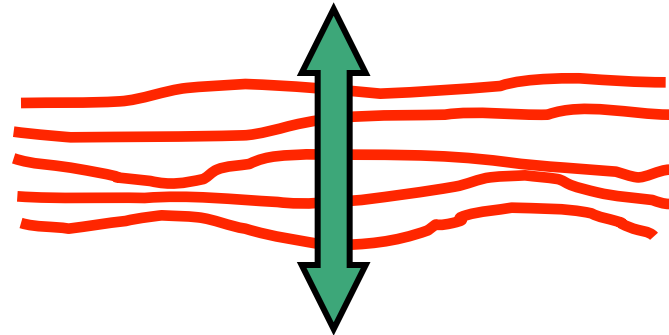
Pogosto so kompoziti sestavljeni iz polimernih vlaken in polimerne matrice.

Polimerna vlakna imajo:

- visoko natezno in upogibno trdnost
- nizko kompresijsko trdnost.

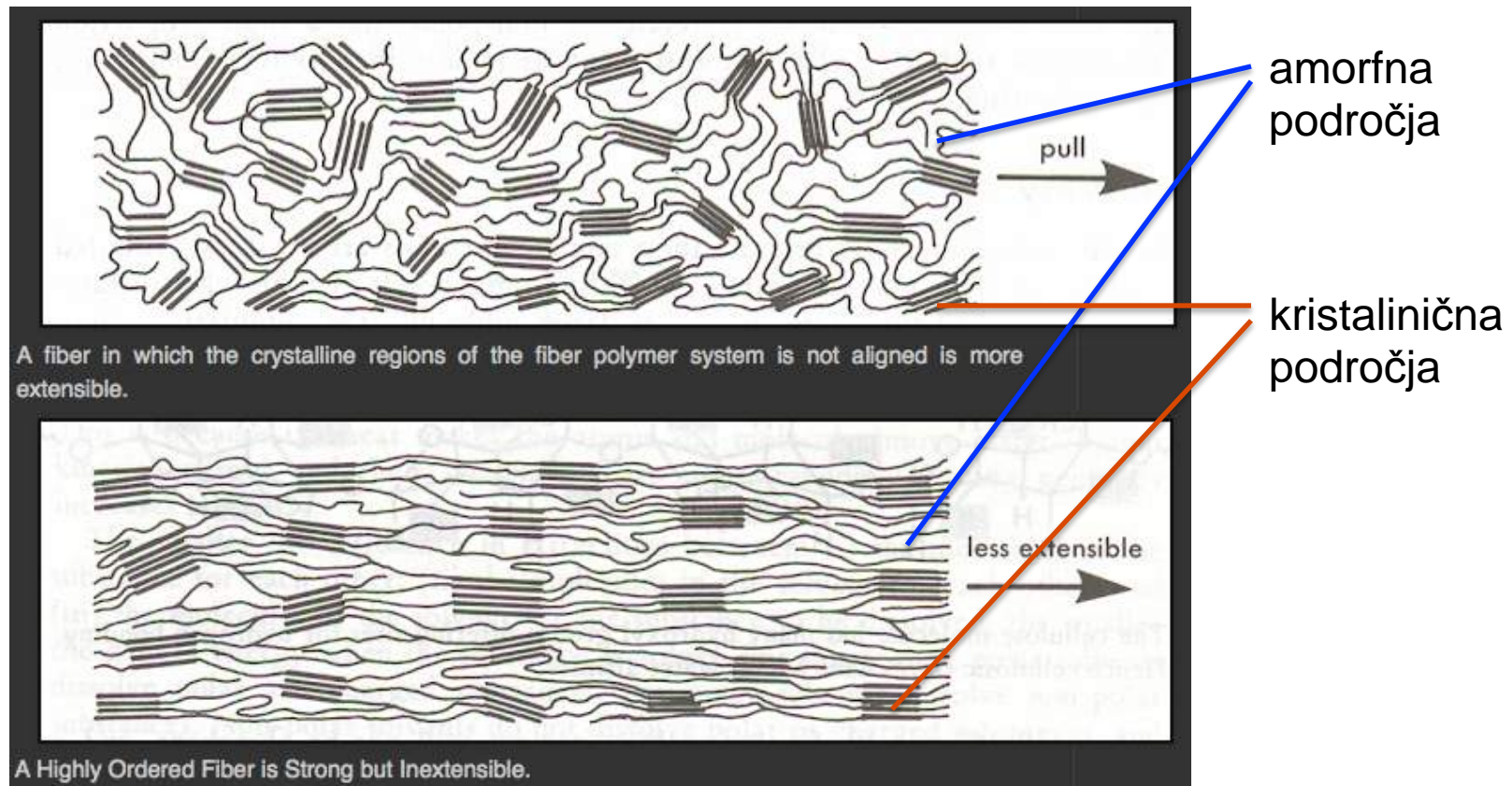


V smeri vlaken:
odlična mehanska trdnost
(kompresijska trdnost je
nizka)

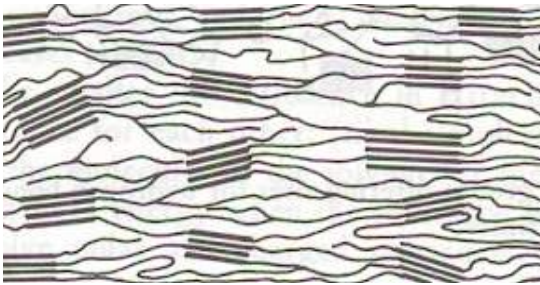


Pravokotno na smer vlaken:
slaba mehanska trdnost

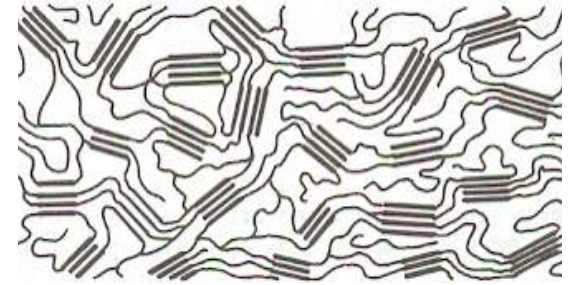
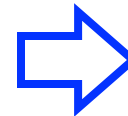
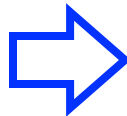
- Vlakna so **kristalinična**. Imajo temperaturo tališča in temperaturo steklastega prehoda.
- S kontrolirano uporabo napetosti in temperature (natazanje) dosežemo, da so polimerne verige vlaken orientirane. Tudi amorfni deli.
- Kristalinična področja dajejo mehansko trdnost, amorfna fleksibilnost.



- Med posameznimi polimernimi verigami, še zlasti v kristaliničnih področjih (višja gostota interakcij zaradi urejenosti verig v prostoru), obstajajo medmolekularne interakcije, ki so lahko (odvisno od kemijske sestave polimera):
 - Van der Waalsove (disperzijske) sile
 - Dipol-dipolne (polarne) sile,
 - Vodikove vezi,
 - Ionske vezi.
- Po raztezanju imajo termično in “mehansko” zgodovino, ki se pri segrevanju poruši. **Problem pri sestavljanju oziroma pripravi kompozita!**



XL



S

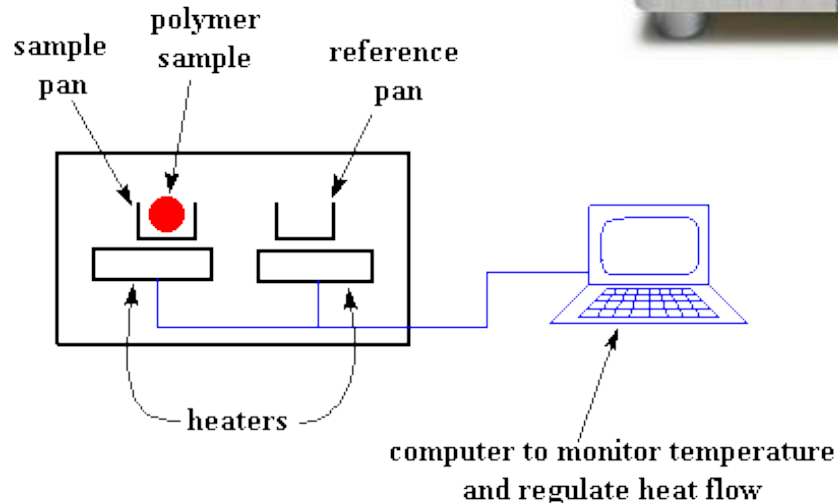
DSC analiza vlaken poliamida 6,6

- DSC (**DIFERENČNA DINAMIČNA KALORIMetriJA**) je tehnika, s katero spremljamo, kaj se dogaja z materialom, ko se ohlaja, segreva ali pa je izpostavljen določeni temperaturi.

- V DSC instrument vstavimo lonček z vzorcem (navadno 10 – 20 mg) in referenčni lonček (brez vzorca).



- Lonček z vzorcem in referenčni lonček segrevamo ali ohlajamo po istem temperaturnem programu. Na primer: segrevamo od $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

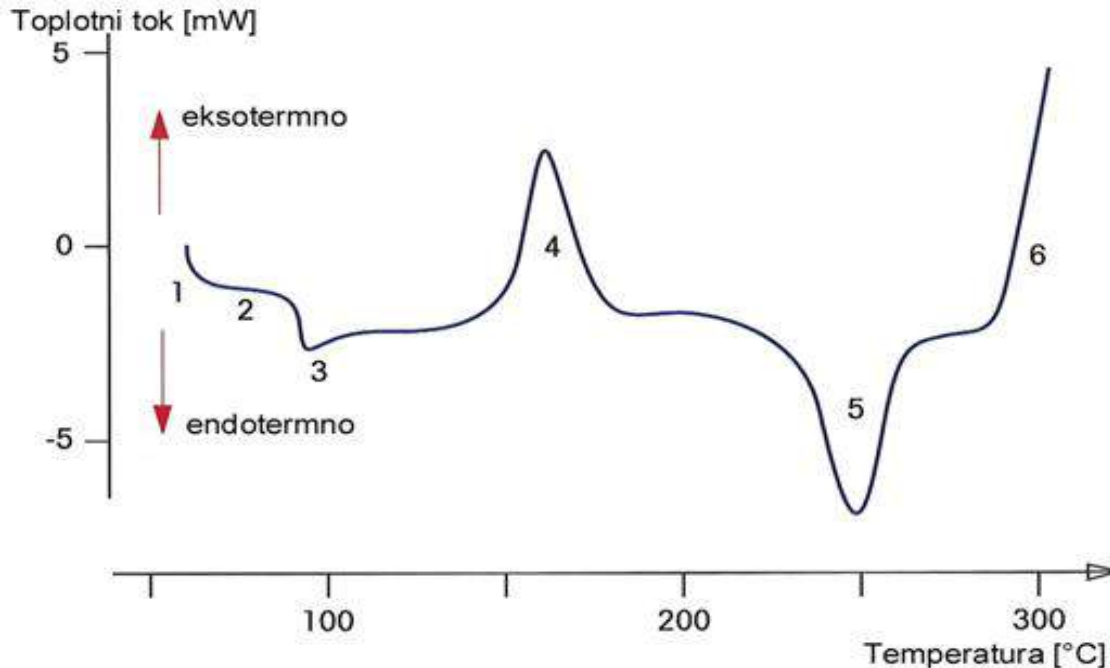


- Instrument meri razliko v toplotnem toku, ki je doveden (oz. odveden) vzorcu in referenci, da oba sledita temperaturnemu programu.

Toplotni tok (W ali J/s)

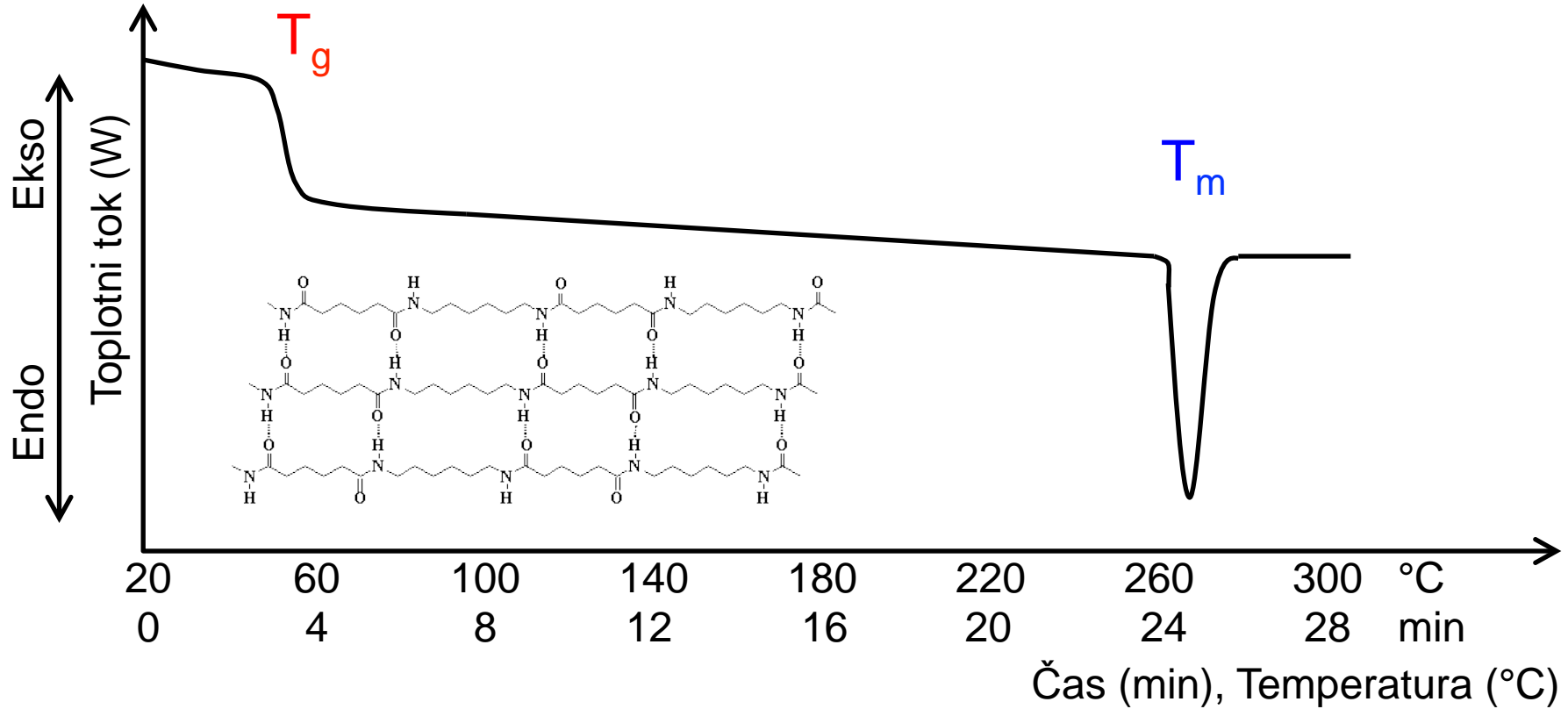
Toplota (Ws ali J)

- Rezultat meritve je termogram. Termogram prikazuje razliko v toplotnem toku, ki je posledica eksotermnih in endotermnih procesov v vzorcu, v odvisnosti od temperature oz. časa.



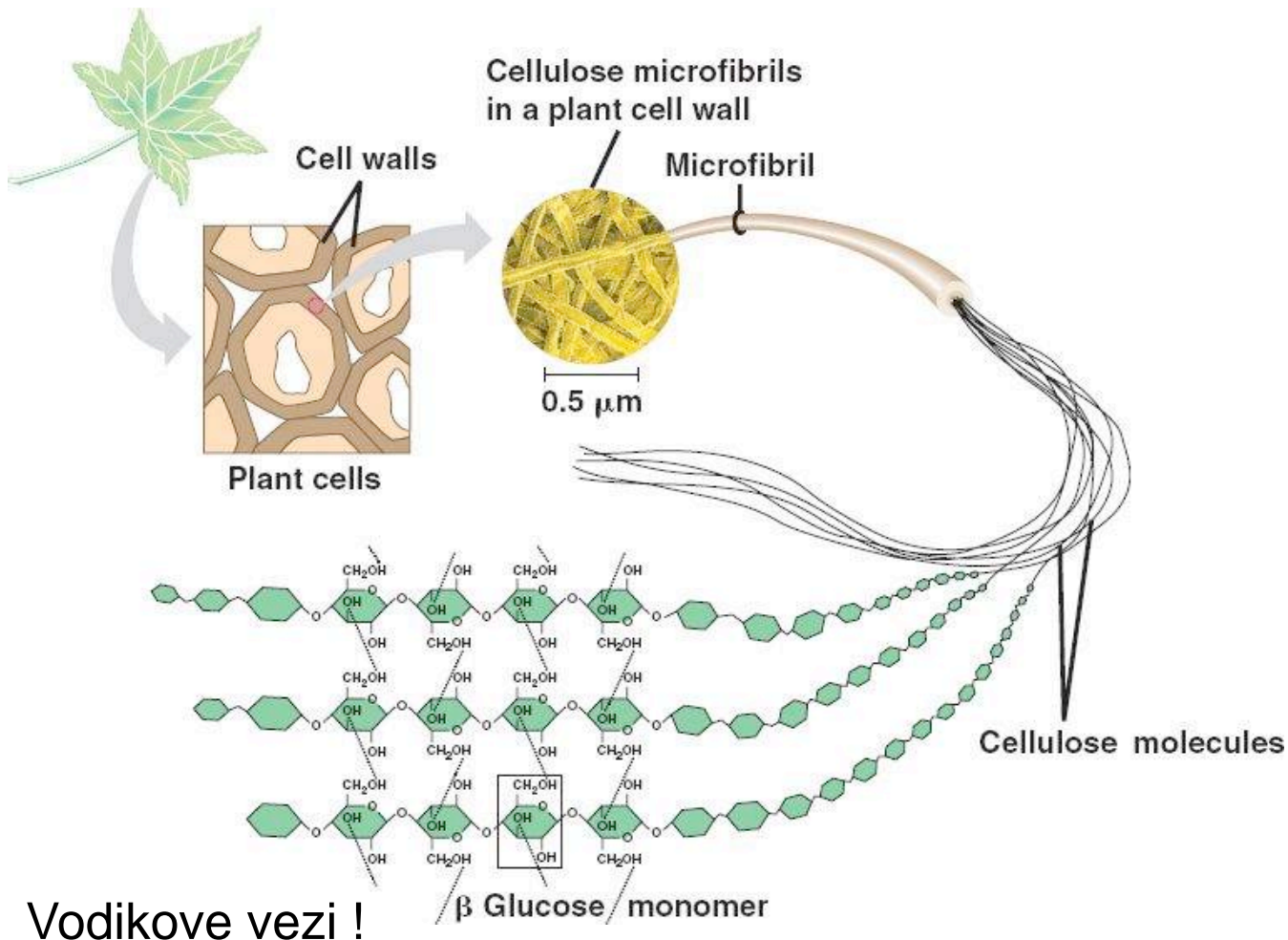
- Eksotermni vrhovi posledica kristalizacije ali eksotermne kemijske reakcije.
- Endotermni vrhovi posledica taljenja ali endotermne kemijske reakcije.
- Endotermni prevoj je navadno posledica steklastega prehoda.

- Segrevanje poliamida 6,6 ($T_g = 50^\circ\text{C}$, $T_m = 265^\circ\text{C}$) od 20°C do 300°C z $10^\circ/\text{min}$



talina

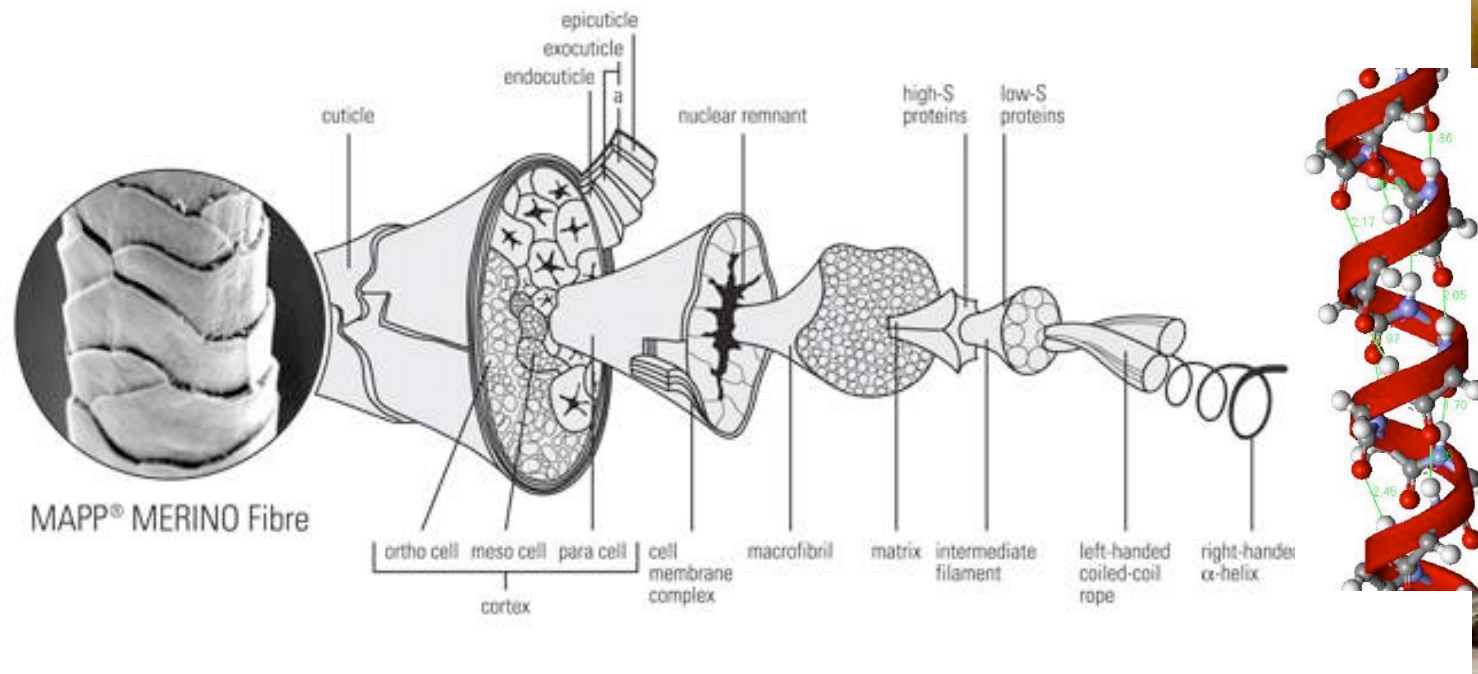
- Za kompozite se uporabljajo:
 - naravna in umetna polimerna vlakna,
 - organska in anorganska polimerna vlakna.
- Naravna vlakna rastlinskega izvora vsebujejo celulozo.



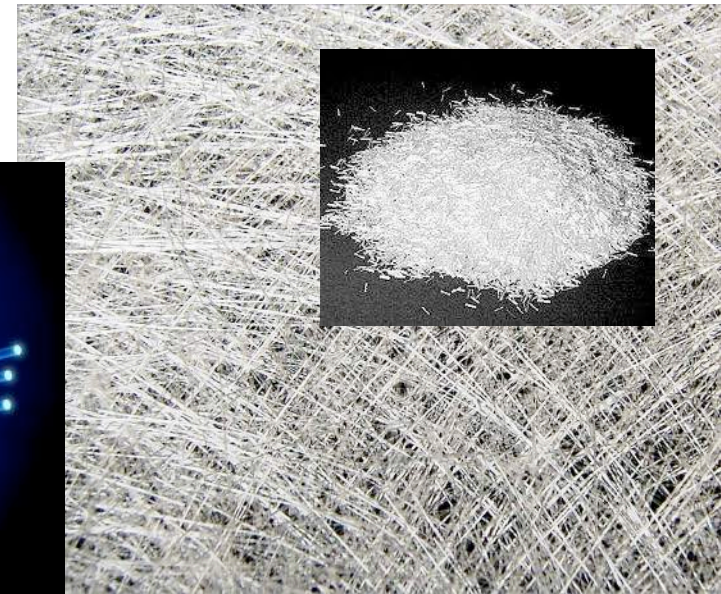
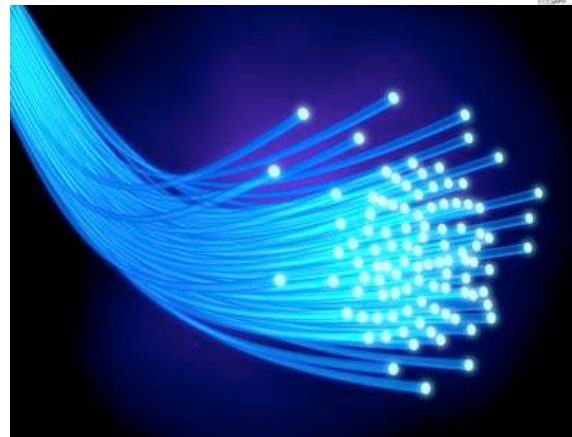
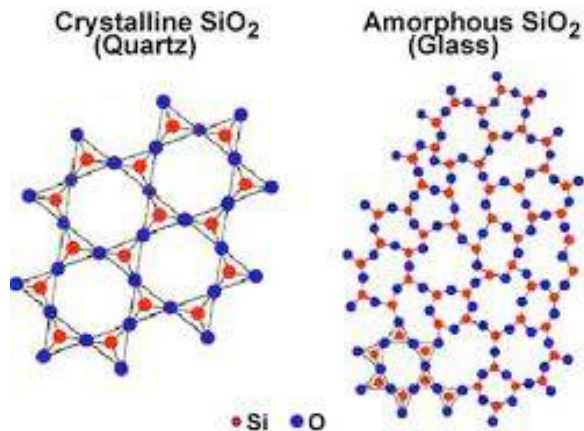
WHITE JUTE (*Corchorus capsularis*) **TOSSA JUTE** (*Corchorus olitorius*)



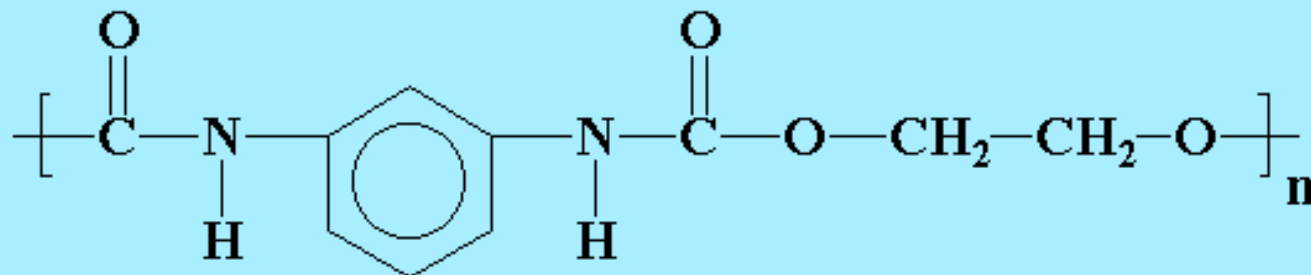
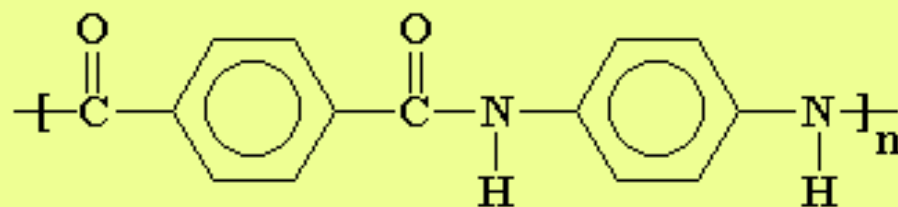
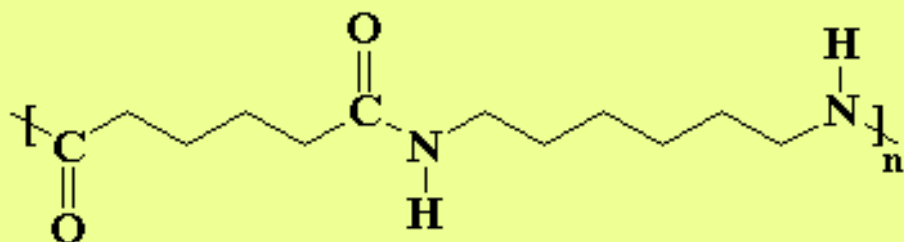
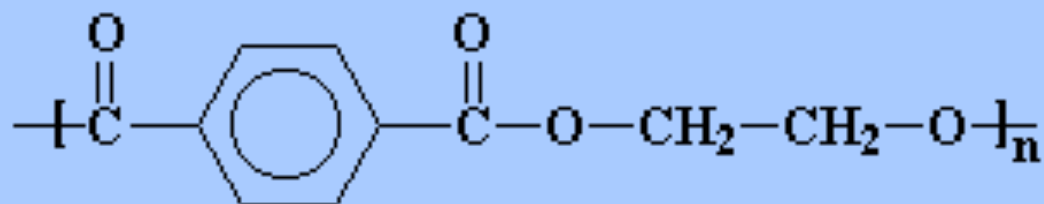
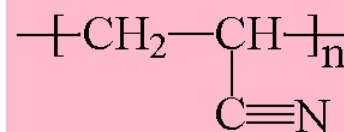
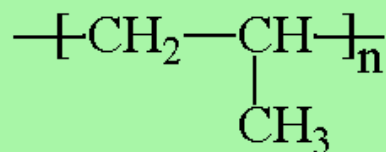
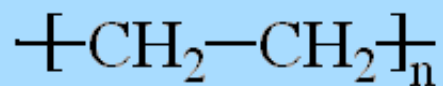
- Naravna vlakna živalskega izvora vsebujejo proteine.

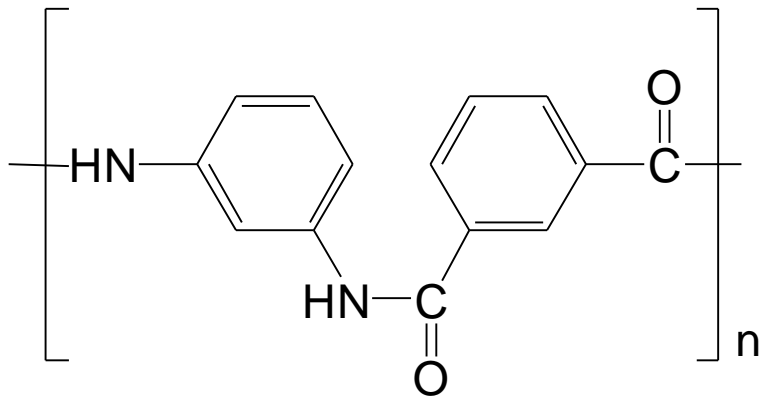


- Anorganska vlakna. Primer so steklena vlakna, ki se uporabljajo tudi kot optična vlakna.

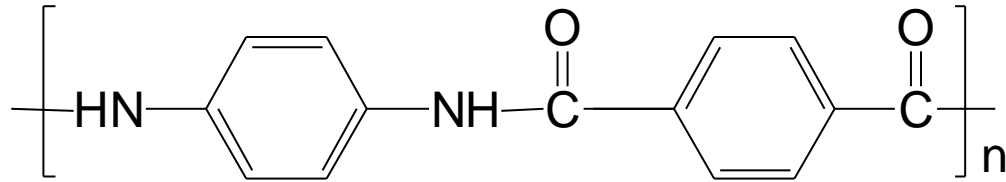
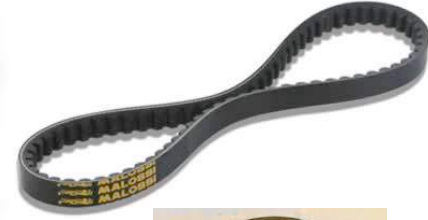


- Sintetična ali umetna polimerna vlakna.

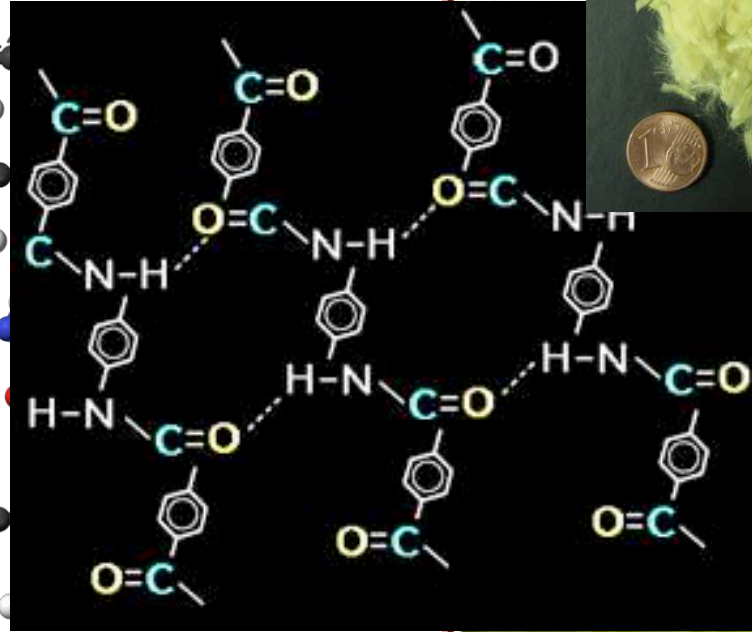
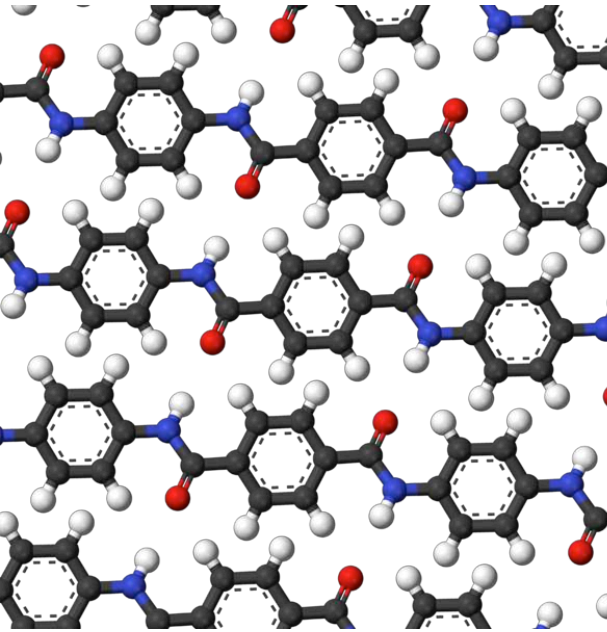




Nomex



Kevlar



Ogljikova vlakna

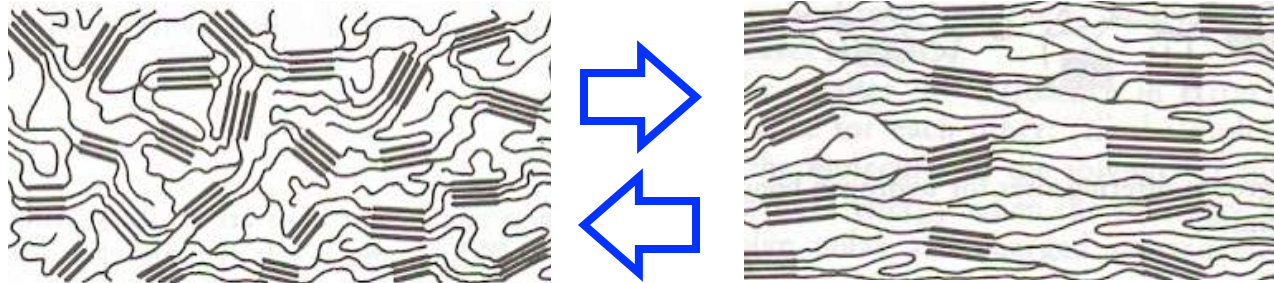


Vgradnja vlaken v polimerno matrico (priprava kompozita):

- **Tekstilije** se vključijo v polimerno matrico v plasteh, z večkratnim polaganjem. Plasti so lahko tkane (tkanina).
- **Mikrovlakna** se v polimerno matrico vnašajo med ekstrudiranjem ali injekcijskim stiskanjem.
- **Ko je matrica duromer** (epoksidna smola, nenasičen poliester, fenol-formaldehidne smola...): priprava kompozita manj zahtevna, ker je oligomer viskozna tekočina pri relativno nizkih temperaturah. Zamreženje poteče potem, ko se kompozit sestavi, lahko tudi pri sobni temperaturi.
- **Ko je matrica elastomer** (gumene zmesi): matrica je pri sobni temperaturi mehka. Sestava kompozita je relativno enostavna. Zamreženje matrice (vulkanizacija) poteče pri povišani temperaturi.
- **Ko je matrica termoplast** (polipropilen, polimetilmetakrilat...): matrica je pri sobni temperaturi trdna/trda, zmehča se pri povišani temperaturi (nad T_g in/ali T_m). Kompozit se zato pripravlja pri povišani temperaturi.

Polnila (makro in mikro) med sestavljanjem oziroma izdelavo kompozita ne smejo izgubiti strukture, ki jim daje uporabne lastnosti!

Ključnega pomena je uporaba ustreznih napetosti in temperature.



- Lastnosti kompozita so odvisne od:
 - Lastnosti polnila
 - Lastnosti matrice
 - Dimenzije in oblika polnila
 - Urejenosti in distribucije polnila po matrici
 - Deleža polnila
 - Adhezije na fazni meji polnilo-matrica
- Vloga polimerne matrice v kompozitu:
 - oblije in fiksira vlakna v določenem položaju.
 - absorbira energijo, ki je posledica obremenitve materiala, tako, da se pod vplivom napetosti deformira.
 - nudi kompresijsko trdnost.

<u>Material</u>	<u>Elastic Modulus GPa</u>	<u>Tensile Strength GPa</u>
Epoxy Matrix	4	0.1
<u>Glass Fibre</u>	86	4.5
<u>Carbon Fibre</u>	253	4.5
Kevlar	124	3.6
Glass composite	55	2.0
Carbon composite	145	2.3
Kevlar composite	80	2.0

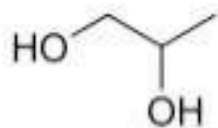
- Volumski delež mikrovlačen v kompozitu je navadno 40-75 %.
- Za visoko-tehnološke izdelke (\$) se najprej izbere vrsto vlaken in nato kompatibilno polimerno matrico.

Primer:

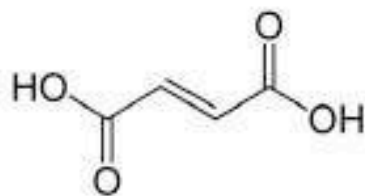
Polimerna matrica: **NENASIČEN POLIESTER**

Polnilo: **plast vlaken** (lahko steklena, ogljikova, bio vlakna...)

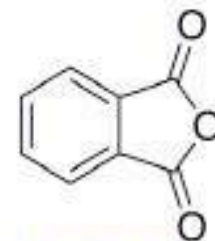
- NENASIČENI POLIESTRI (NPES) so linearni nizkomolekularni polimeri, ki vsebujejo **dvojne vezi**.
- Dvojne vezi NPES izvirajo iz nenasičenih karboksilnih kislin, iz katerih se poliestri sintetizirajo.
- Na lastnosti NPES vplivamo s sestavo:
 - z vrsto in količino kislin (anhidrid maleinske kisline, anhidrid ftalne kisline, fumarjeva kislina, adipinska kislina...). Pomemben je delež nenasičenih kislin.
 - z vrsto in količino alkoholov (1,2-propilen glikol, etilen glikol, dietilenglikol, 1,3-butandiol, bisfenol A, bromirani dioli...)



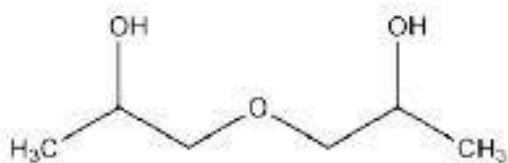
Propylene glycol



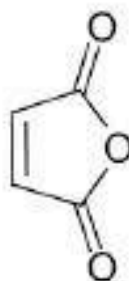
Fumaric acid



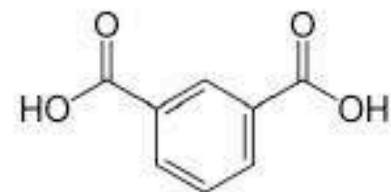
Phthalic anhydride



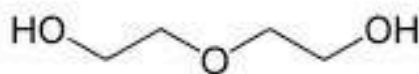
Dipropylene glycol



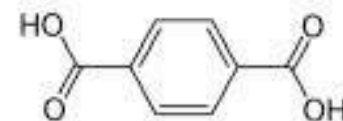
Maleic anhydride



Isophthalic acid



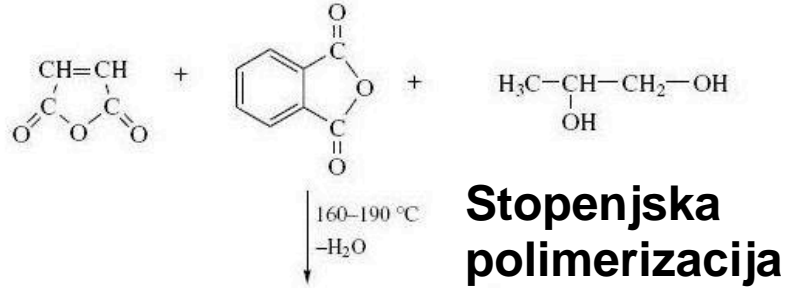
Diethylene glycol



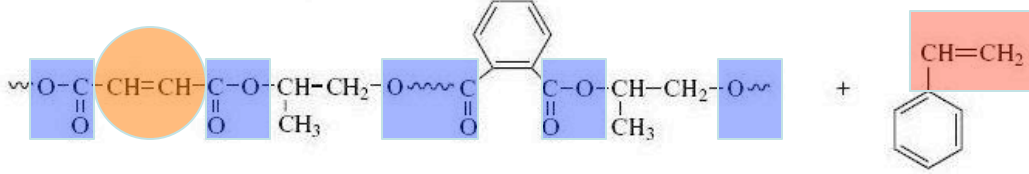
Terephthalic acid

Figure 1. Examples of Unsaturated Polyester Monomers

- Sinteza NPES: stopenjska polimerizacija propilenglikola, anhidrida ftalne kisline in anhidrida maleinske kisline

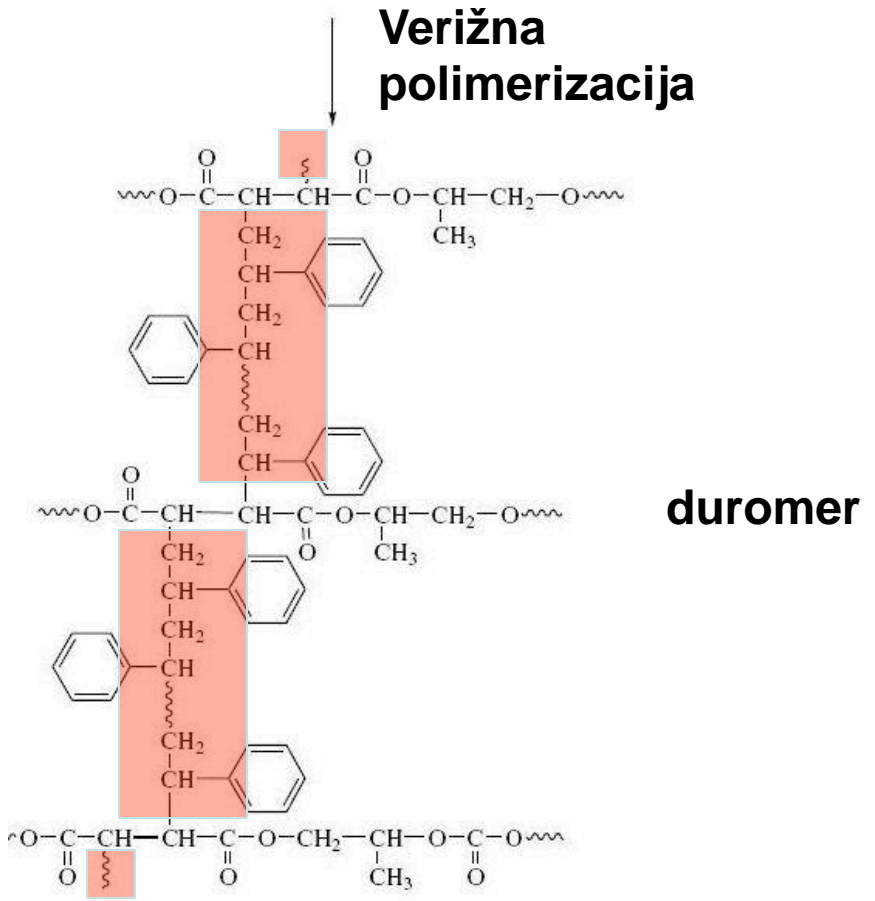


- Po sintezi NPES raztopimo v topilu - vinilnem monomeru (največkrat v stirenu), ki je hkrati komonomer za nadaljnjo kopolimerizacijo oziroma ZAMREŽEVANJE.

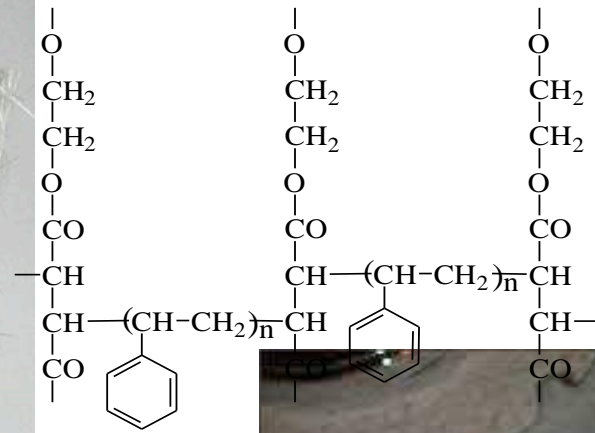


Verižna polimerizacija

- Z dodatkom iniciatorjev (vir radikalov) in aktivatorjev (zniža aktivacijsko energijo) NPES kopolimerizira s stirenom po mehanizmu verižne kopolimerizacije v trd, zamrežen **duromer**.

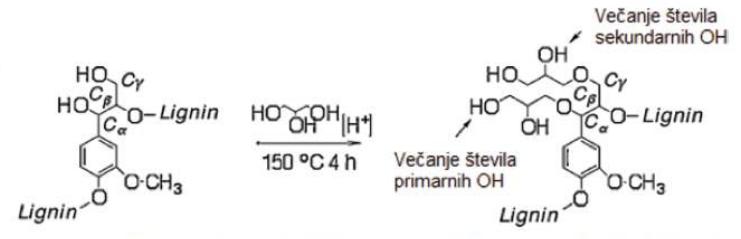
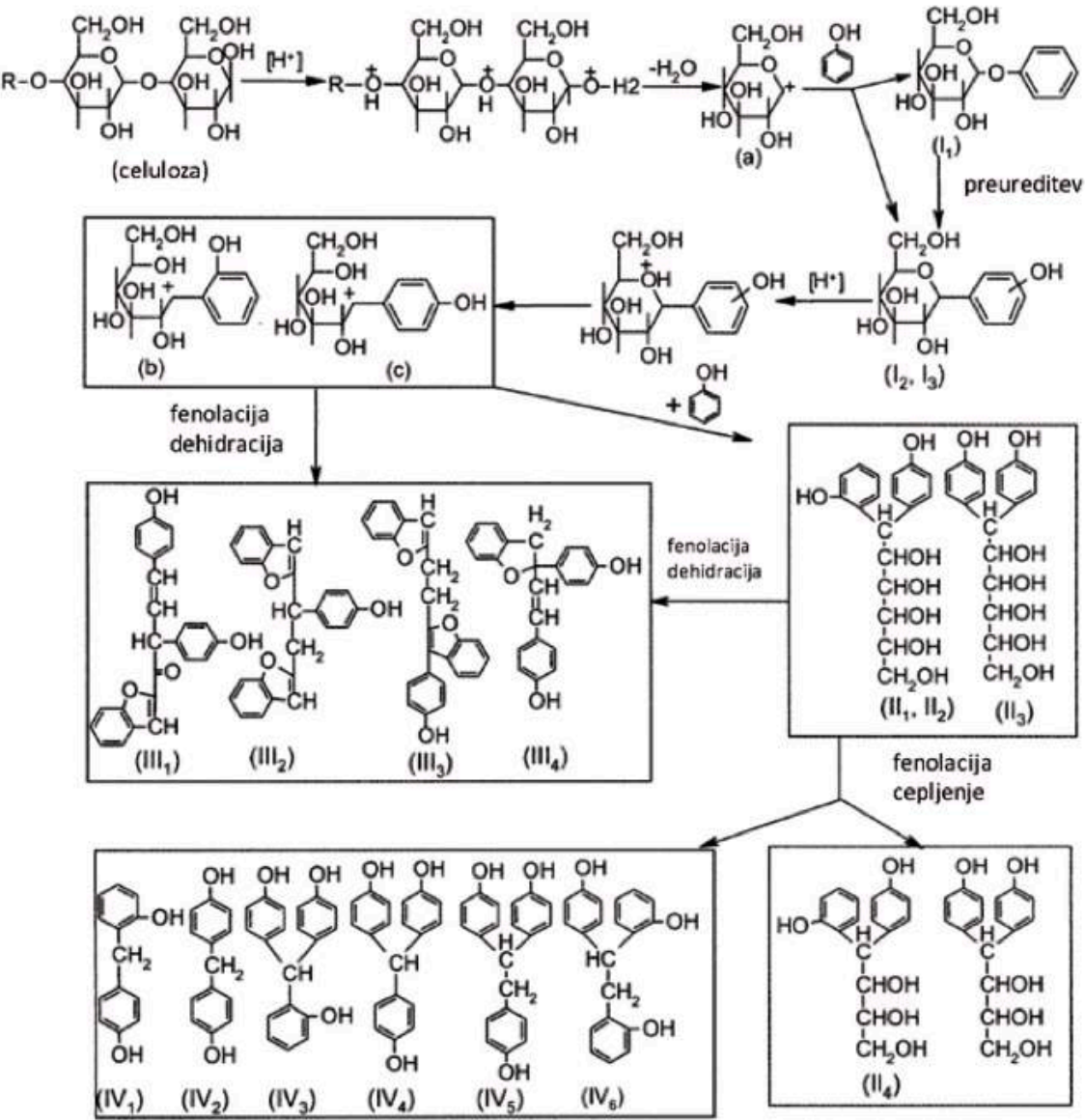


- Rastopino NPES v stirenu nanašamo na plasti polnila (steklena vlakna). Nato poteče polimerizacija oziroma zamreževanje.

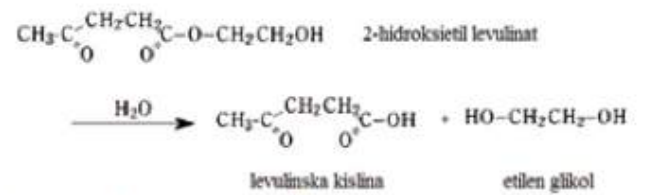
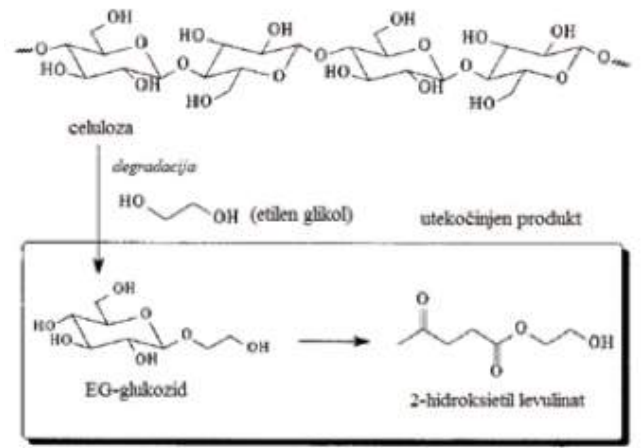


Nenasičeni poliestri iz utekočinjenega lesa:

- Dobimo alkoholne spojine, ki jih uporabimo v sintezi NPES.



Slika 5. Potencialna reakcija lignina in glicerola med utekočinjanjem s para-toluensulfonsko kislino kot katalizatorjem (prirejeno po: Jasiukaityte in sod., 2010)



Slika 2. Mehanizem razpada celuloze med utekočinjanjem z etilen glikolom in žveplovo kislino (prirejeno po: Yamada in Ono, 2001)

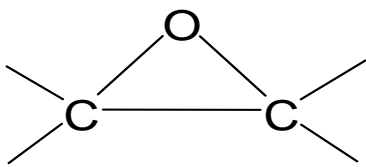
Slika 1. Mehanizem utekočinjanja celuloze s fenolom in žveplovo kislino (prirejeno po Lin in sod., 2004)

Primer:

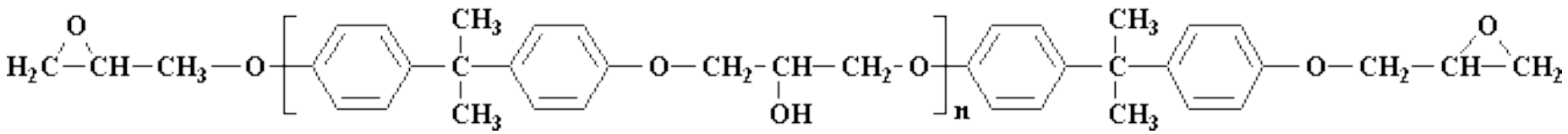
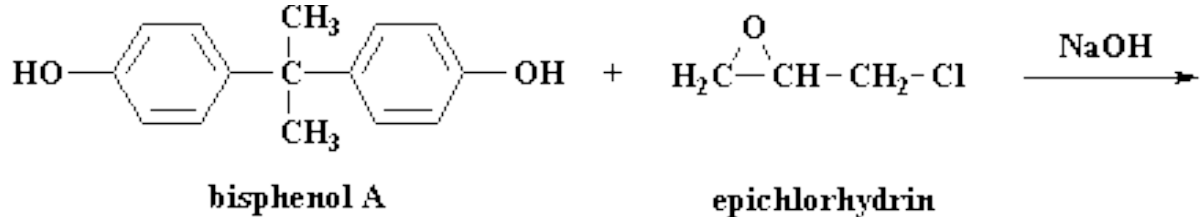
Polimerna matrica: **EPOKSIDNA SMOLA (epoksi smole)**

Polnilo: **plast vlaken** (lahko steklena, ogljikova, bio vlakna...)

- Epoksidna skupina:



- Najpogostejša je epoksi smola na osnovi bisfenola A:



- Oligomerne produkte sinteze zamrežujemo, da dobimo duromere.

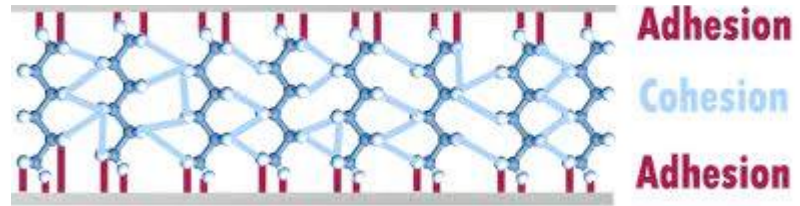
- Zamreženje epoksi smol preko epoksi skupin lahko poteče na tri načine:
 - Reakcija med epoksidno skupino in spojino z aktivnim vodikom (amini, anhidridi kislin, kisline...).
 - Homopolimerizacija epoksidnih skupin v prisotnosti katalitskih količin zamreževala (terciarni amini, Lewisove kisline).
 - Reakcija hidroksilnih skupin epoksidne smole in epoksidnih skupin (zaetrenje).
- Zamreženi produkti imajo odlične lastnosti: so toplotno obstojni, odporni proti kemikalijam, vodi, so dimenzijsko stabilni, imajo dobre elektroizolacijske lastnosti in zelo dobro oprijemanje večine tehničnih materialov. Med zamreženjem se volumen le neznatno zmanjša.

ADHEZIJA MED VLAKNI IN MATRICO

- Mehanizmi adhezije med vlakni in matrico:
 - **Mehansko sidranje**: matrica penetrira v tkanino ali kord, mehansko sidranje filamentov v matrico (bombaž)
 - **Difuzija**: mikroskopska ali molekularna difuzija matrice v filamente vlaken
 - **Sekundarna vez**: največkrat vodikova vez med matrico in vlaknom
 - **Primarna kemijska vez**: kovalentna vez med matrico in vlaknom
 - **IPN mreža**: ko je matrica duromer, ki zamreži med filamenti
- Primarno kemijsko vez v večini primerov omogoča uporaba veziv (izocianat, rezol...) ali kemijska modifikacija površine (plazma)

- **Previsoka adhezija:**

- Kompozit nima prednosti kompozitnih materialov – ne absorbira energije na fazni meji vlakno-matrica in je zato krhek.
- Kohezivna napaka vlakna ali matrice.



- **Prenizka adhezija:**

- Pod vplivom napetosti popusti spoj vlakno-matrica (vlakna in kordi se izpulijo iz matrice).
- Adhezivna napaka na fazni meji.

- **Dovolj dobra adhezija:** Kompozit absorbira energijo, ki je posledica obremenitve, ne da bi pri tem izgubil uporabnost.

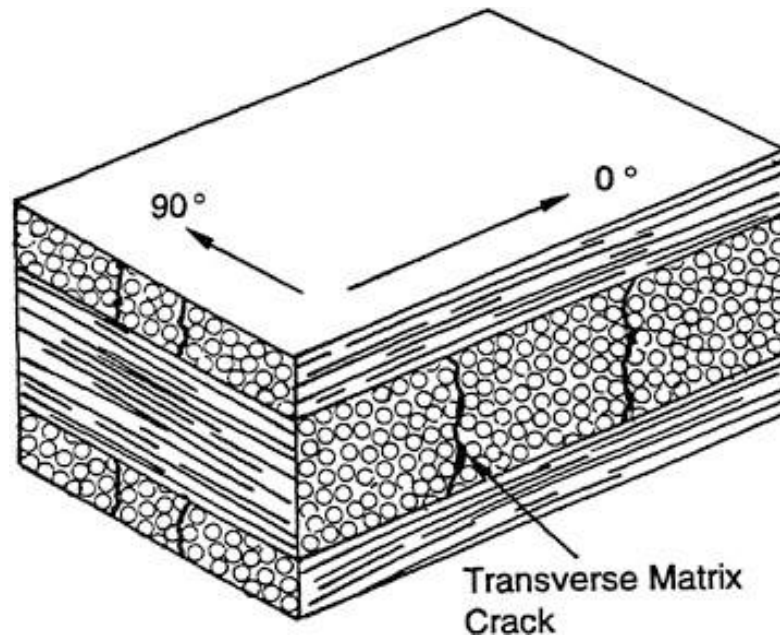
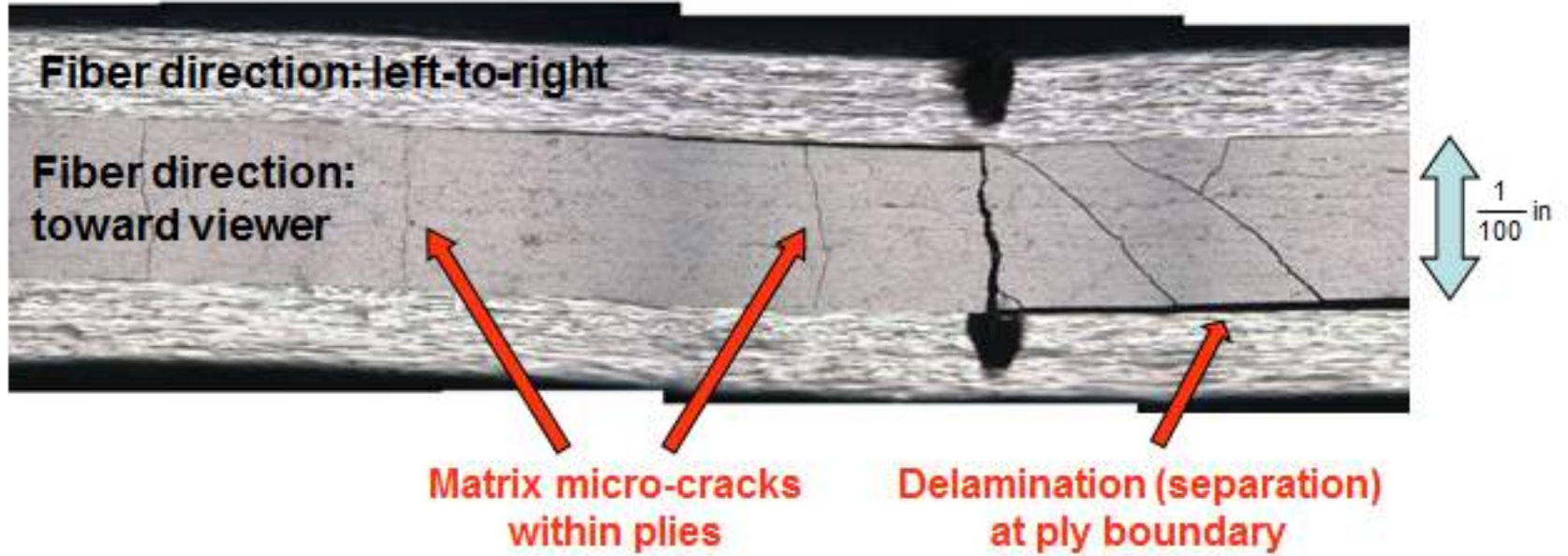
- **Idealna adhezija:** Ko je absorbcija energije pri obremenitvi maksimalna.

Idealno zaporedje poškodb v kompozitu:

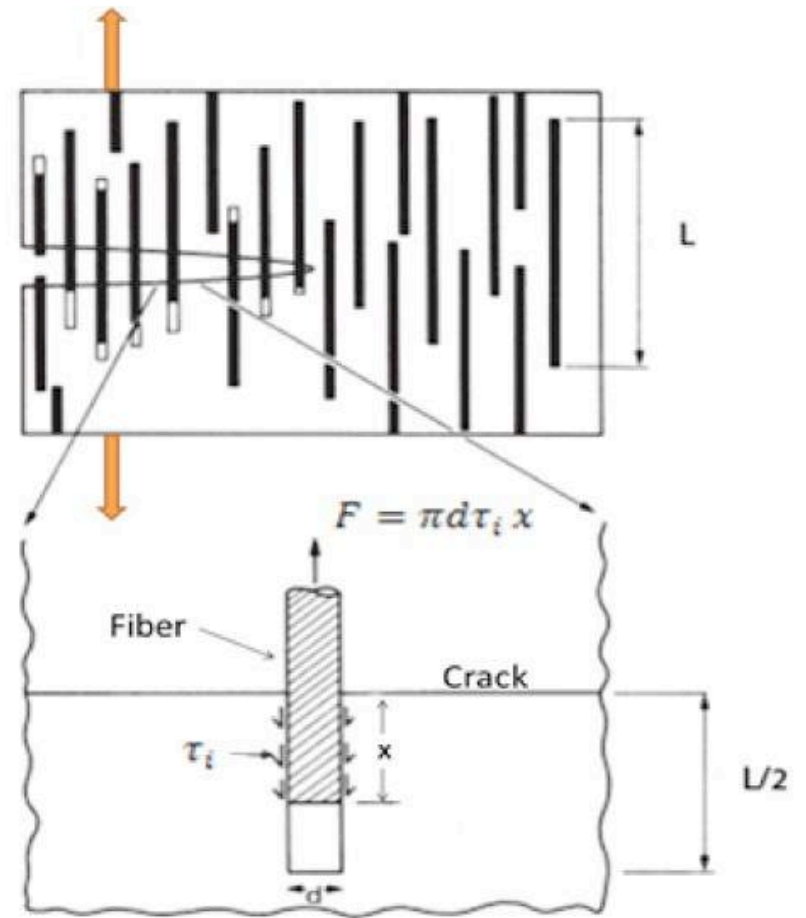
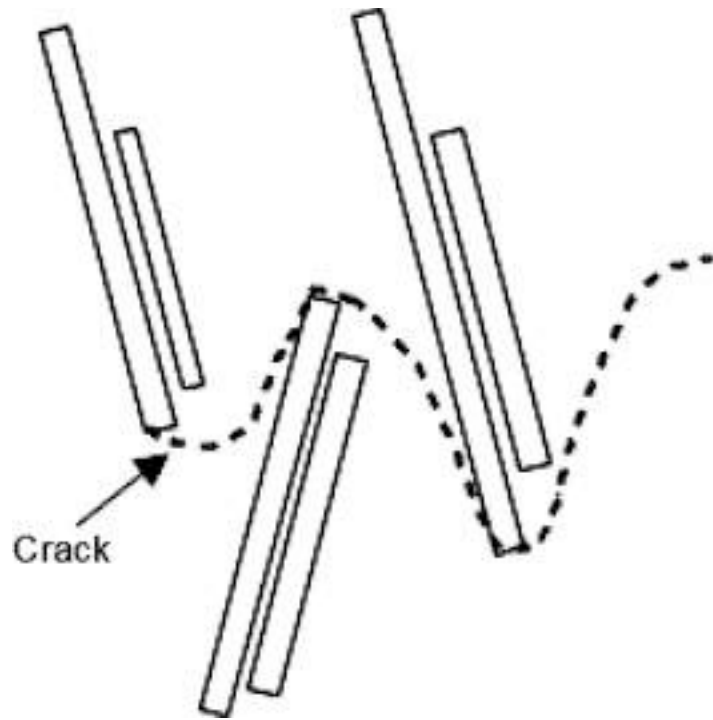
1. Poškodba matrice (rast razpok v matrici)
2. Poškodba spoja vlakno-matrica (delaminacija)
3. Poškodba vlaken

- Testiranje ADHEZIJE na velikih faznih mejah (kordi, tkanine):
 - Uporaba ISO ter prilagojenih testnih metod (“pull” in “peel” testi)
 - SEM mikroskopija
 - Kombinacija statične in dinamične obremenitve in SEM
 - Standardni, modificirani in interni testi in metode za posamezno aplikacijo

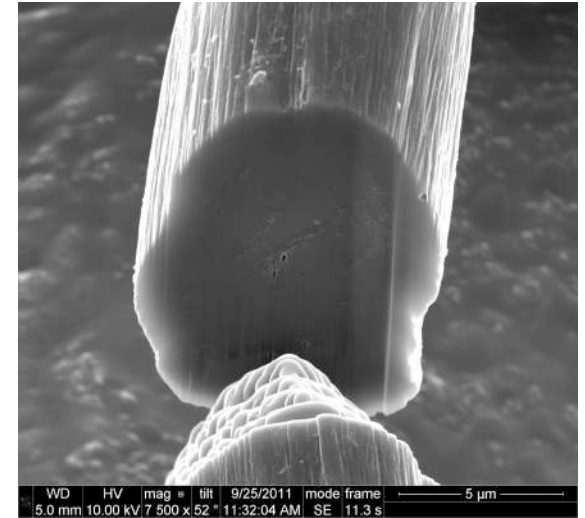
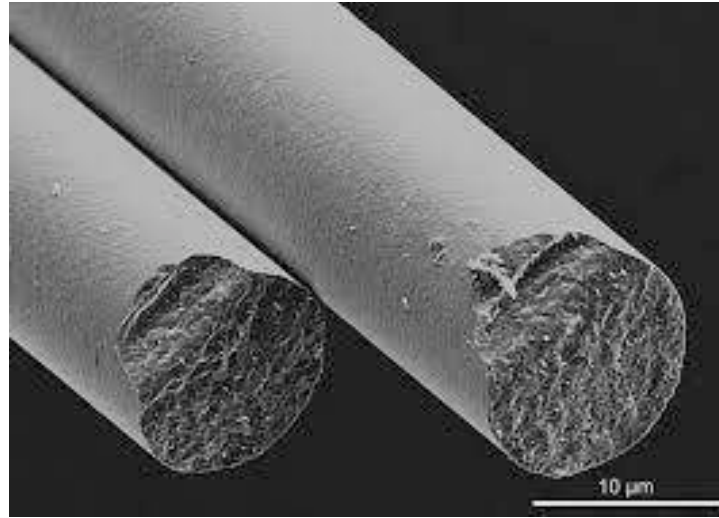
MAKROKOMPOZIT:



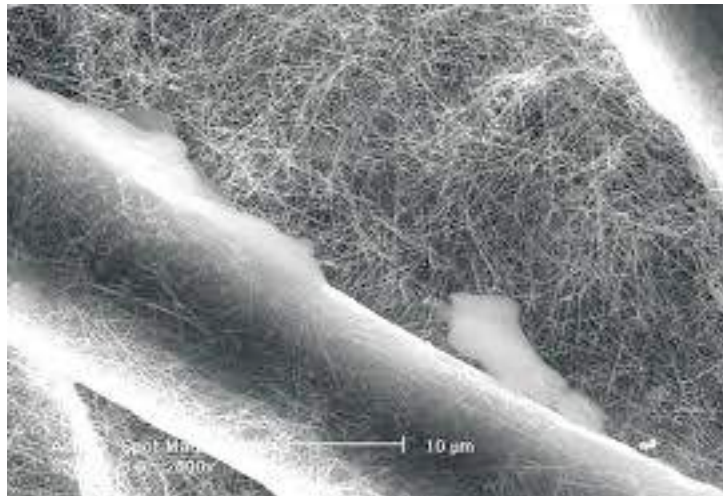
MIKROKOMPZIT: Kratka vlakna "whiskers"



- Umetna vlakna imajo gladko površino - slabo sidranje



- Nepravilna površina naravnih vlaken omogoča dobro mehansko adhezijo (sidranje)



bombaž



volna

Erman; Stanzone, Joseph F., III; Reno, Kaleigh H.;
 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Volume: 128
 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]

Expansivity of Chicken Feather Fiber Reinfor

Mingjiang; Wool, Richard P.
 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE Volume: 128
 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]

Properties of Chicken Feather Fiber-Filled Low-Densit

Supri A.; Tan, Soo Jin; Yeng, Teh Soo
 POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND ENGINEERING
 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]

Preparation and evaluation of bio-based composites for pr

Mingjiang; Wool, Richard P.
 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING
 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]

Preparation of composites from hydrolyzed and citric acid Cr

Author(s): Reddy, Narendra; Chen, Lihong; Yang, Yiqi
 Source: MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING C-MATERIALS FOR CHEMICAL TECHNOLOGY
 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]

Preparation and Molecular Bonding of Chicken Feather Fiber

Commez, C.; Bradley, F.
 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING
 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]

Preparation and Electric Properties of Chicken Feather Fiber

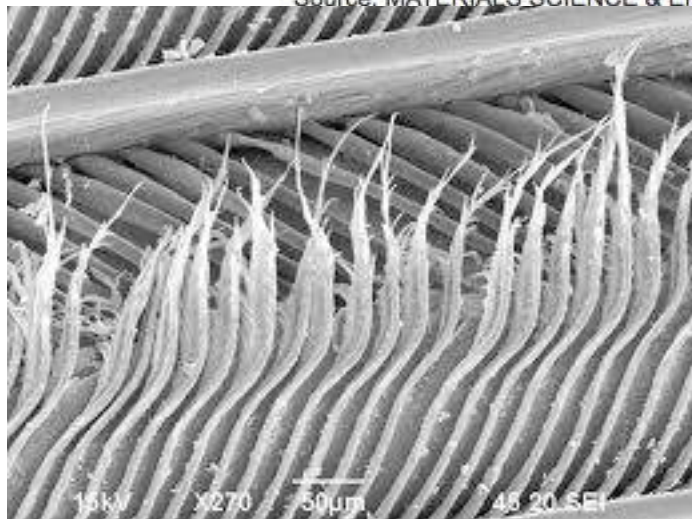
Zhan, Mingjiang; Rahman, Md. Rezaul Karim
 JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE PART A-APPLIED SCIENCE AND MANUFACTURING
 Issue: 2 Pages: 1591-1603
 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]

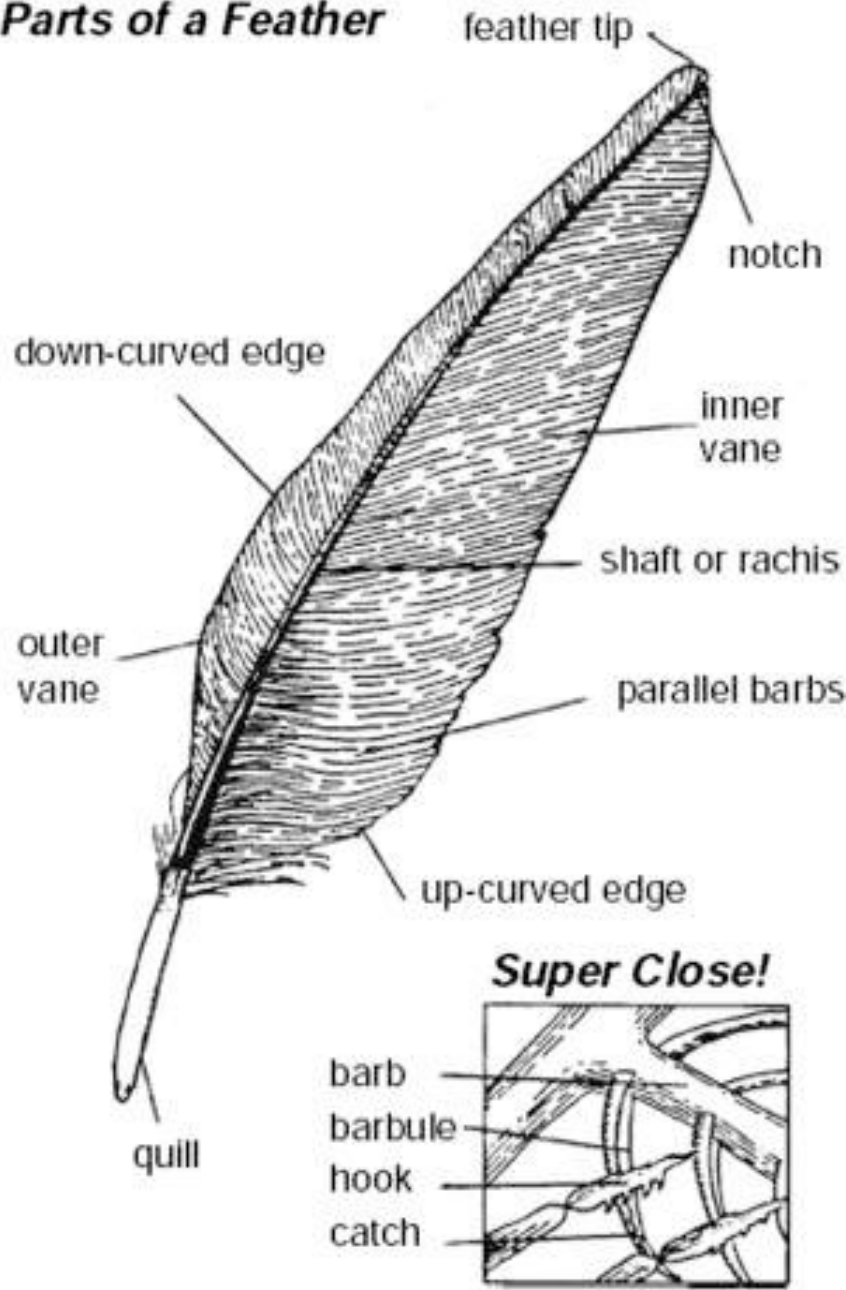
Preparation and Properties of Pyrolyzed Chicken Feather Fibers

Author(s): Zhan, Mingjiang; Wool, Richard P.
 Source: JOURNAL OF BIOBASED MATERIALS AND BIOENERGY
 Times Cited: 1 (from Web of Science)

GRADIVA [[View abstract](#)]



Parts of a Feather





Making Sense of Bio-Inspired Design

Kellar Autumn, Professor of Biology at Lewis & Clark College, is best known for his discovery of the mechanism of adhesion of geckos. He is the leader of the Gecko Team, a collaboration between L&C, UC Berkeley, Stanford, and UCSB. His research focuses on the mechanisms and evolution of animal locomotion, and on developing biologically inspired materials and machines.

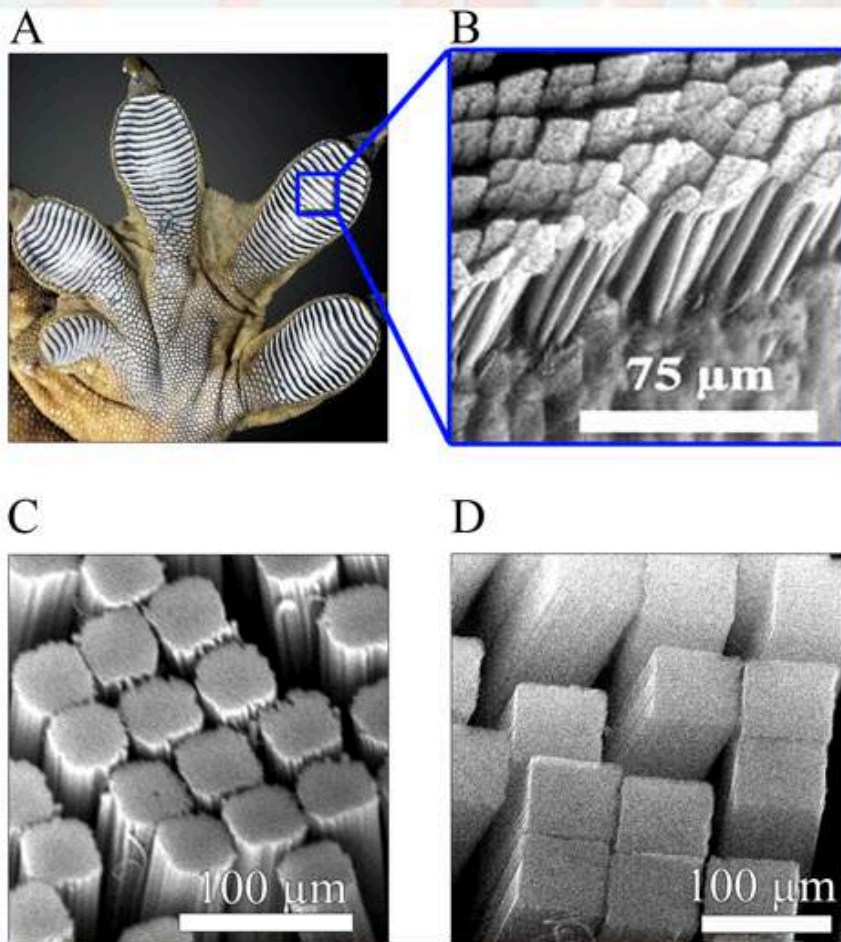
In 2005, Kellar's **lab** discovered that gecko setae are the first self-cleaning adhesive known to science. Why might anyone care? Because the gecko adhesive system is perhaps the first truly smart adhesive, which means gecko-inspired smart adhesives may revolutionize adhesives and assembly techniques. In the design world, this matters.



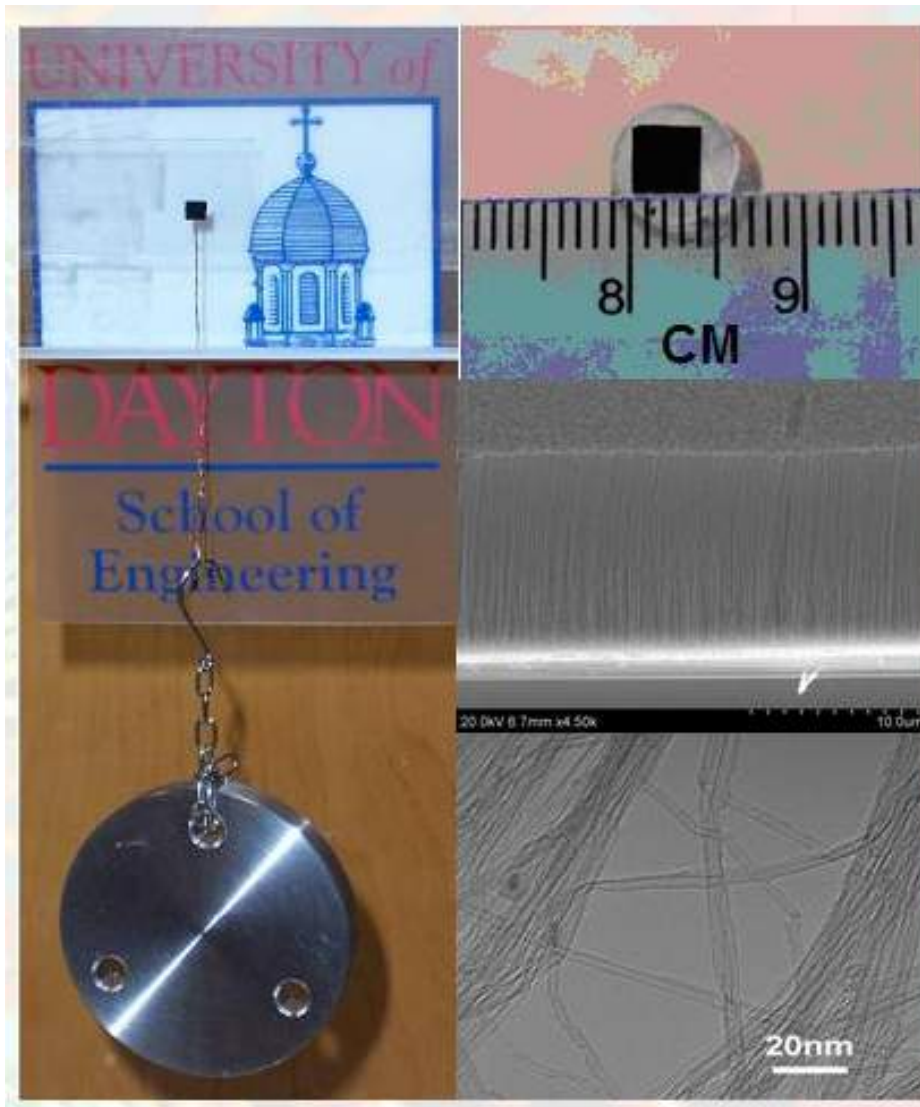
Autumn, K., et al., PNAS, 99(19): p. 12252-12258 (2002).

This hierarchical construction makes the lizard adhesive system elastically very soft on all relevant length scales (from mm to nm).

A toe of gecko foot contains hundreds of thousands of setae and each seta contains hundreds of spatulae. The toes of the gecko have attracted a lot of attention, as they adhere to a wide variety of surfaces, without the use of liquids or surface tension. Recent studies of the spatula tipped [setae](#) on gecko footpads demonstrates that the attractive forces that hold geckos to surfaces are [van der Waals interactions](#) between the finely divided setae (almost 500,000 Setae on each foot, and each of these tipped with between 100 and 1,000 spatulae) and the surfaces themselves. Geckos' toes seem to be "double jointed," but this is a misnomer. Their toes actually bend in the opposite direction from our fingers and toes. This allows them to overcome the van der Waals force by peeling their toes off surfaces from the tips inward. In essence, this peeling action alters the angle of incidence between millions of individual setae and the surface, reducing the van der Waals force. Geckos' toes operate well below their full attractive capabilities for most of the time. If a gecko had every one of its [spatulae](#) in contact with a surface, it would be capable of holding aloft a weight of 133 [kg](#).



Micro-fabricated aligned multiwalled carbon nanotube setae and spatulas. (A) Optical picture of gecko foot showing that the setae are arranged in many lobes along the foot. (B) Scanning electron microscopy (SEM) image of natural gecko setae terminating into thousands of smaller spatulas(4). (C) & (D) SEM images of synthetic setae of width 50, 100 μm, respectively. (Adapted from Ge, L.; Sethi, S.; Ajayan, P.M.; Dhinojwala, A. *PNAS* **2007**, *104*, 10792)



A photo showing a stainless steel disc hanging on a SiO₂/Si wafer-supported carbon nanotube dry adhesive film and SEM/TEM images of the aligned VA-SWNTs

II. POLIMERNE ZMESI

Viri:

- Robeson, L.M.: Polymer Blends. A Comprehensive Review, Hanser publishers, Munich, 2007.
- Rudin, A. And Choi, P. : The Elements of Polymer Science & Engineering, 3. izdaja, Academic Press, Oxford, 2004.
- Sperling, L.H.: Introduction to Physical Polymer Science, 4. izdaja, Wiley & sons, New Jersey, 2006.
- Zapiski iz Polymer science and engineering, Standford university, dostopno 2012

- Prednosti razvoja novih polimernih zmesi pred razvojem novih polimerov:
 - Nižji stroški R&D
 - Nižje investicije v “scale up” in komercializacijo produkta
 - Hiter odziv na zahteve trga
 - Edinstvene kombinacije (nezdružljivih) lastnosti
- Primeri:
 - gumena zmes je zmes več elastomerov (pnevmatika, jermen...)
 - HIPS, ABS in drugi polimeri visoke žilavosti (naprave, avtomobili...)
 - zmesi poliolefinov (filmi)
- Polimerne zmesi so lahko mikrokompoziti, nanokompoziti, strukturirani nanomateriali... odvisno od velikosti faz, kristaliničnosti polimernih faz...

Vrste polimernih zmesi

Vir: Loyd M. Robeson: Polymer Blends: A Comprehensive Review. Carl Hanser Verlag, Munich, 2007.

Table 1.1: Types of Polymer Blends

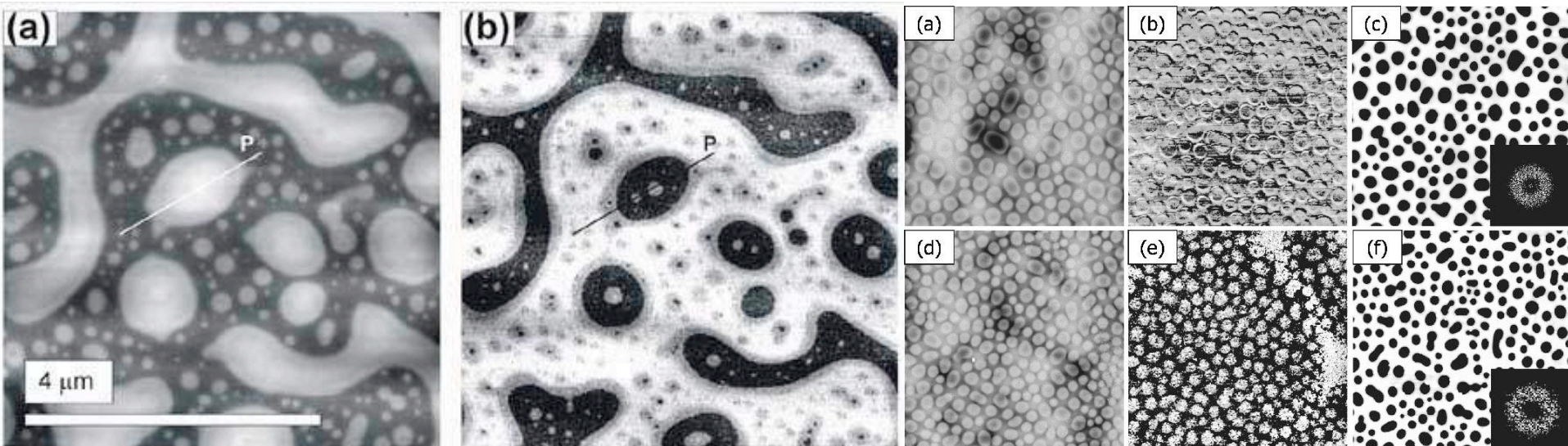
Elastomer blends	Engineering polymer blends
Emulsion blends	Crystalline-crystalline polymer blends
Impact modified polymers	Crystalline-amorphous polymer blends
Thermosetting polymer blends	Biodegradable polymer blends
Molecular composites	Reactive compatibilized blends
Liquid crystalline polymer blends	Polyolefin blends
Interpenetrating polymer networks	Isomorphic polymer blends
Polyelectrolyte complexes	Water soluble polymer blends
Recycled polymer blends	Core-shell polymers systems
Polymer blend composites	Electrically conducting polymer blends
Block copolymer-homopolymer blends	Blends comprising natural polymers

- Vrste polimernih zmesi:

- Mešljive in nemešljive.

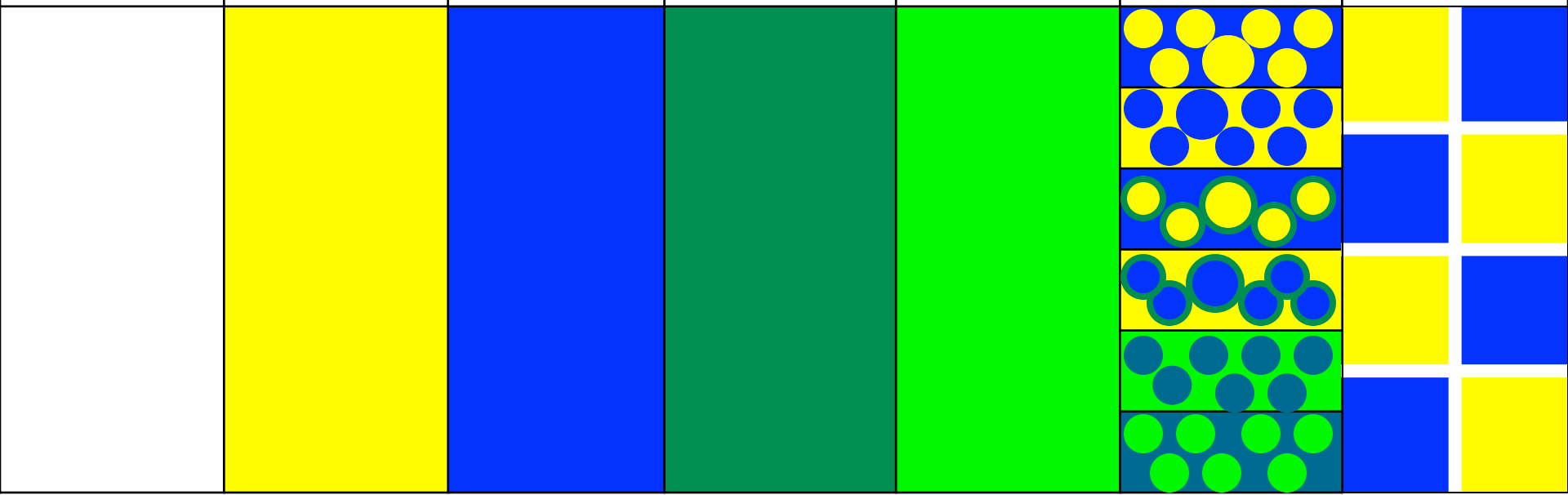
- Idealno mešljive in večfazne mešljive zmesi. Idealno mešljive zmesi so mešljive na molekularnem nivoju v vseh razmerjih. Imajo lastnosti značilne za enofazni material. V primeru binarne zmesi 50:50 (masno razmerje) so izkazuje idealna zmes vmesne lastnosti (med obema polimeroma).

- Separacija faz je posledica slabe mehanske kompatibilnosti polimerov.
 - Če polimera nista kompatibilna (nemešljiva zmes), ni interakcij na fazni meji.



Edinstvene kombinacije (nezdružljivih) lastnosti in struktura polimernih zmesi

	Polimer A	Polimer B	Idealno mešljiva zmes A in B 50:50	Idealno mešljiva zmes A in B 70:30	Neidealno mešljiva zmes A in B 50:50	Nemešljiva polimera
Lastnost 1	0	10	5	3	9	0
Lastnost 2	10	0	5	7	10	2
Lastnost 3	10	0	5	7	7	0
Lastnost 4	0	10	5	3	9	1
Lastnost 5	10	10	10	10	10	2



Različne možnosti

Pojmi:

- **MEŠLJIVOST:** stopnja mešanja polimernih komponent v polimerni zmesi. Ni nujno, da je pomešanje idealno. Domene faz so lahko nanometerske. Je termodinamsko pogojena.
- **IDEALNA MEŠLJIVOST:** Pomešanje na molekularnem nivoju. Je termodinamsko pogojena. Zmes izkazuje lastnosti enofazne zmesi.
- **NEMEŠLJIVOST:** zmes je separirana na več faz. Faze so iz ene polimerne komponente. Je termodinamsko pogojena.
- **DELNA MEŠLJIVOST:** Prisotne so ločene faze, ki so bogate na eni komponenti in vsebujejo minimalno količino druge komponente.
- **MEHANSKA KOMPATIBILNOST/NEKOMPATIBILNOST:** Kompatibilnost opisuje uporabnost polimerne zmesi. Povezana je s stopnjo adhezije na fazni meji in prenosom napetosti čez mejo. Kompatibilizacija nekompatibilnih zmesi je glavna raziskovalna tema na področju.
- **MIKROHETEROGENOST:** zmes je sestavljena iz več različnih faz (na mikronivoju).

- Pripravo polimernih zmesi iz nekompatibilnih polimerov lahko dosežemo z ustrežno metodo **kompatibilizacije**
- Metode kompatibilizacije (Vir: Loyd M. Robeson: Polymer Blends: A Comprehensive Review. Carl Hanser Verlag, Munich, 2007.)

Table 1.2: Approaches for Achieving Miscible Blends or Compatible Phase Separated Blends

Miscibility	Compatibility in phase separated blends
Hydrogen bonding	Ternary component addition
Dipole-dipole interactions	Block and graft copolymer addition
Matched solubility parameters	Reactive compatibilization
Ion-dipole interactions	Cocrosslinking
Mean field approach	Interpenetrating networks
Association model	In-situ polymerization
	Nanoparticle addition

- Ključni faktor, ki vodi do mešljivosti nizkomolekularnih spojin je **entropija mešanja**.
- Entropija mešanja za majhne molekule je bistveno višja od entropije mešanja makromolekul.
- Širina območij mešljivih sestav pada z entropijo mešljivosti:
 - Topilo-topilo
 - Topilo-polimer
 - Polimer-polimer
- Mešanje komponente 1 in 2 določa zveza:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

ΔG_m ... Prosta energija (entalpija) mešanja

ΔH_m ... Entalpija mešanja

T ... Temperatura

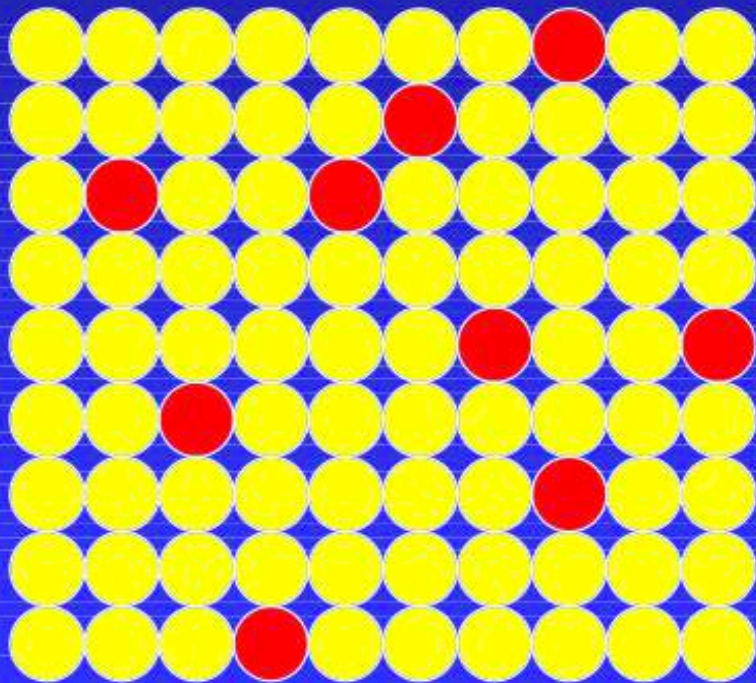
ΔS_m ... Entropija mešanja

- Za mešljivost je $\Delta G_m < 0$ potreben pogoj, ne pa tudi zadosten.

Osnove polimernih zmesi:

TERMODINAMSKE ZVEZE

1. Teorija mreže za raztopine majhnih molekul



Small molecule of Type 1
(e.g. solvent)



Small molecule of Type 2
(e.g. solute)

Raztopina molekul vrste 1 in 2. Število molekul vrste 1 je N_1 , molekul vrste 2 pa N_2 . Skupaj jih je N . Predpostavke: molekule obeh vrst so enako velike, interakcijska energija med vsemi molekulami je enaka.

V trodimenzionalno mrežo postavimo N molekul. $N = N_1 + N_2$

Termodinamska verjetnost, Ω , pove število možnih ureditev sistema – na koliko različnih načinov se lahko molekule razporedijo po mreži:

$$\Omega = \frac{N!}{N_1! N_2!}$$

Boltzmanova zveza – fundamentalna enačba v statistični termodinamiki:

$$S = k \ln \Omega + c$$

k ... Boltzmanova konstanta $1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \text{ delec}^{-1}$

S ... Entropija sistema

c ... konstanta

$$S = k \ln \Omega$$

Uporaba Boltzmanove zveze za mešanico:

$$S_{mix} = k(\ln N! - \ln N_1! - \ln N_2!)$$

Sterrlingova aproksimacija: $\ln y! = y \ln y - y$

$$S_{mix} = -k\left(N_1 \ln \frac{N_1}{N} + N_2 \ln \frac{N_2}{N}\right)$$

Predpostavka $N = N_A$ (Avogadrovo število)

$$S_{mix} = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$$

$$R = k \cdot N_A$$

$$x_1 = \frac{N_1}{N}$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N}$$

Uporaba Boltzmanove zveze za proces mešanja:

$$\Delta S_m = S_{mix} - S_1 - S_2 = -R \sum x_i \ln x_i$$

$$S_{mix} = \Delta S_m$$

S_{mix} je del totalne entropije mešanice zaradi samega procesa mešanja. To je **KONFIGURACUJSKA ENTROPIJA**.

- Za raztopine majhnih molekul:

$$\Delta S_m = -R \sum x_i \ln x_i$$

- Če so interakcije 1-1, 1-2 in 2-2 enake (atermično mešanje):

$$\Delta H_m = 0$$

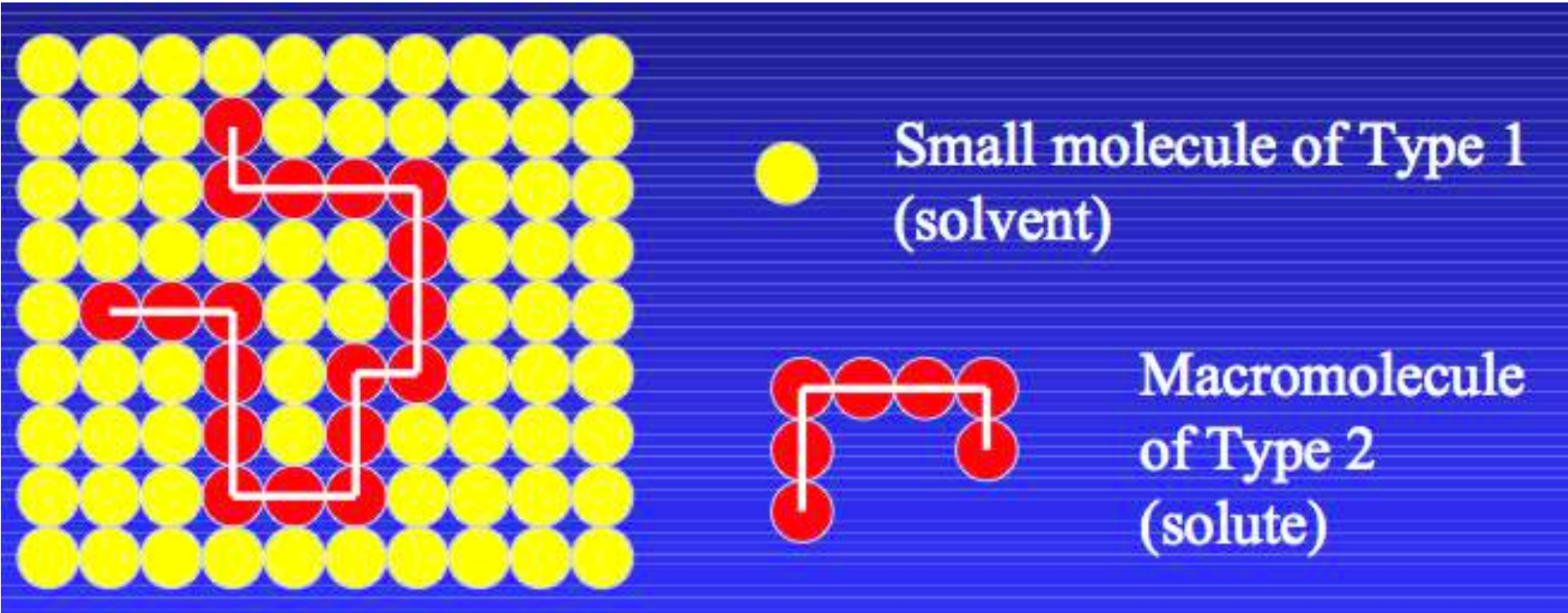
- Če so molekule topila in topljenca enako velike:

$$\Delta V_m = 0$$

- Za idealne raztopine majhnih molekul, **kar polimerne raztopine NISO**, termodinamiko mešanja obvladuje Gibbsova prosta energija ($\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$):

$$\Delta G_m = -RT \sum x_i \ln x_i$$

2. Uporaba mreže za polimerne raztopine

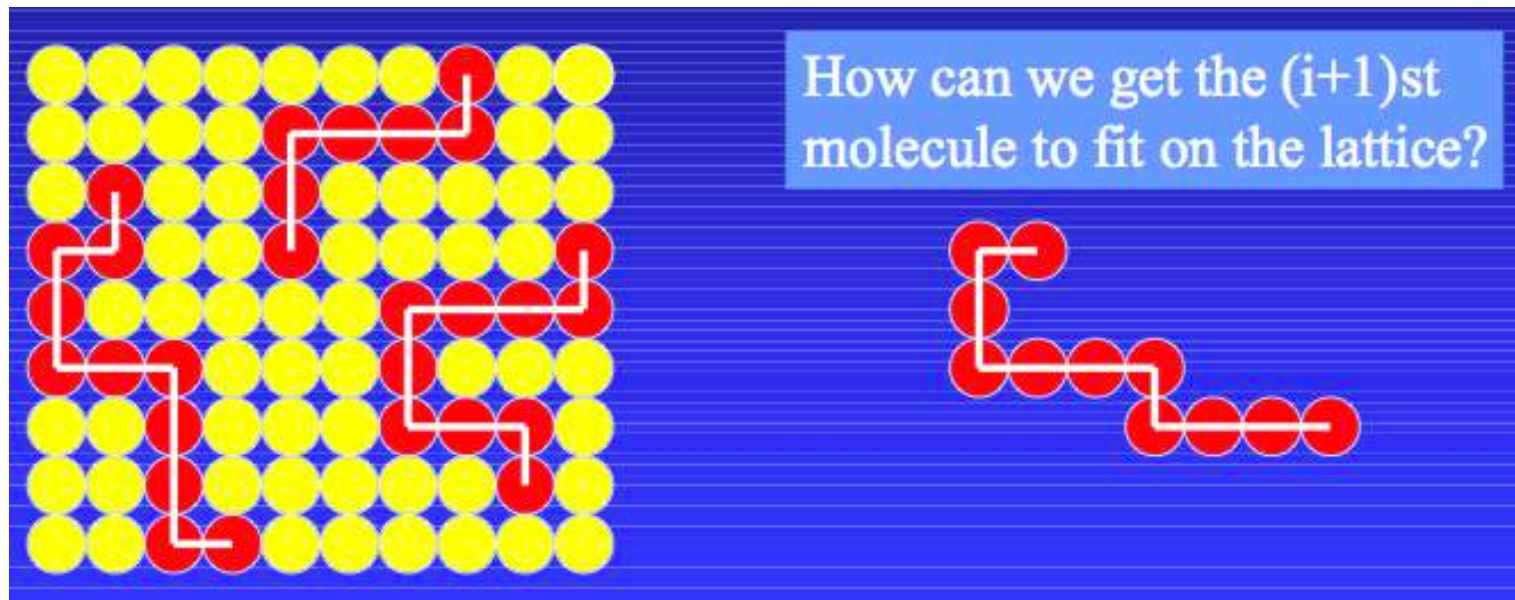


Raztopina majhnih molekul 1 in polimernih molekul 2. Število molekul vrste 1 je N_1 , polimernih molekul pa N_2 . Skupaj molekule zasedejo N mest. Molekula topila zasede **eno** mesto v mreži, molekula polimera pa **n** mest.

Predpostavke: mešanje je atermično, interakcijska energija med vsemi molekulami je enaka, porazdelitev molekulske mase polimera je **monodisperzna**.

V trodimenzionalno mrežo postavimo N segmentov. $N = N_1 + nN_2$

V mreži je že i polimernih verig. Koliko različnih možnosti je za vmestitev verige $(i+1)$ v mrežo?



- Postavitev prvega segmenta polimerne verige $(i+1)$:
 $N - ni =$ **število prostih mest za prvi segment polimerne verige $(i+1)$**
- Postavitev drugega segmenta polimerne verige $(i+1)$:
 $Z(N - ni)/N =$ **število mest razpoložljivih za drugi segment**
 Z ... število mest, ki so sosednja prvemu segmentu
- Postavitev tretjega segmenta polimerne verige $(i+1)$:
 $(Z-1)(N - ni)/N =$ **število mest razpoložljivih za tretji segment**

Zanemarjamo prispevek segmentov verige $(i+1)$ k zasedenosti mest

Torej, **(i+1)**-ta polimerna veriga se lahko vmesti v mrežo, ki že vsebuje **i** polimernih verig na ω_{i+1} način.

$$\omega_{i+1} = (N - ni)Z\left(\frac{N - ni}{N}\right) \left[(Z - 1)\left(\frac{N - ni}{N}\right) \right]^{n-2}$$

$$\omega_{i+1} = Z(Z - 1)^{n-2} N\left(\frac{N - ni}{N}\right)^n$$

(i)-ta polimerna veriga pa na ω_i način:

$$\omega_i = Z(Z - 1)^{n-2} N\left(\frac{N - n(i - 1)}{N}\right)^n$$

Totalno število možnosti za vmestitev N_2 polimernih verig v mrežo:

$$\Omega = \frac{\omega_1 \omega_2 \cdots \omega_i \cdots \omega_{N_2}}{N_2!} = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \omega_i$$

Kjer je:

$$\omega_i = Z(Z-1)^{n-2} N \left(\frac{N - n(i-1)}{N} \right)^n$$

Zato:

$$\Omega = \frac{Z^{N_2} (Z-1)^{N_2(n-2)}}{N_2! N^{N_2(n-1)}} \prod_{i=1}^{N_2} [N - n(i-1)]^n$$

Preuredimo produkt:

$$\frac{nN}{n} = N \quad \prod_{i=1}^{N_2} [N - n(i-1)]^n = n^{nN_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left(\frac{N}{n} + 1 - i \right)^n$$

Zapišemo člene produkta:

$$\prod = \left(\frac{N}{n} + 1 - 1\right)^n \left(\frac{N}{n} + 1 - 2\right)^n \left(\frac{N}{n} + 1 - 3\right)^n \dots \left(\frac{N}{n} + 1 - N_2\right)^n$$

Ker je:

$$\frac{\left(\frac{N}{n}\right)!}{\left(\frac{N}{n} - N_2\right)!} = \frac{(1)(2)(3)\dots\left(\frac{N}{n} - N_2\right)\left(\frac{N}{n} - N_2 + 1\right)\dots\left(\frac{N}{n}\right)}{(1)(2)(3)\dots\left(\frac{N}{n} - N_2\right)}$$

je:

$$\prod = \left[\frac{\left(\frac{N}{n}\right)!}{\left(\frac{N}{n} - N_2\right)!} \right]^n$$

in:

$$\Omega = \frac{Z^{N_2} (Z - 1)^{N_2(n-2)} n^{nN_2}}{N_2! N^{N_2(n-1)}} \left[\frac{\left(\frac{N}{n}\right)!}{\left(\frac{N}{n} - N_2\right)!} \right]^n$$

Uporaba Boltzmanove enačbe:

$$S_{mix} = k \ln \Omega$$

in

$$\Omega = \frac{Z^{N_2} (Z-1)^{N_2(n-2)} n^{nN_2}}{N_2! N^{N_2(n-1)}} \left[\frac{\left(\frac{N}{n}\right)!}{\left(\frac{N}{n} - N_2\right)!} \right]^n$$

ter $N = N_1 + nN_2$

in $\ln y! = y \ln y - y$

Pri izpeljavi S_{mix}/k še: $+ N_2 \ln n - N_2 \ln n$

$$\frac{S_{mix}}{k} = N_2 (\ln Z + (n-2) \ln(Z-1) + (1-n) + \ln n) - N_2 \ln \frac{nN_2}{N} - N_1 \ln \frac{N_1}{N}$$

$$\frac{S_{mix}}{k} = N_2 (\ln Z + (n-2) \ln(Z-1) + (1-n) + \ln n) - N_2 \ln \frac{nN_2}{N} - N_1 \ln \frac{N_1}{N}$$

FLORY-HUGGINSOVA ENTROPIJA MEŠANJA:

Entropija čistega topila:

$$N_2 = 0$$

$$S_1 = 0$$

Entropija neurejenega polimera v mreži:

$$N_1 = 0$$

$$S_2 = kN_2 \left[\ln Z + (n-2) \ln(Z-1) + (1-n) + \ln n \right]$$

$$\Delta S_m = S_{mix} - S_2 - S_1$$

$$\Delta S_m = -k \left[N_1 \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) + N_2 \ln \left(\frac{nN_2}{N} \right) \right]$$

Pomnožimo in delimo z $N_1 + N_2$, predpostavimo $N_1 + N_2 = N_A$ ter izračunamo entropijo mešanja:

$$\Delta S_m = -R \left[x_1 \ln \left(\frac{N_1}{N} \right) + x_2 \ln \left(\frac{nN_2}{N} \right) \right]$$

$$\frac{N_1}{N} = \varphi_1$$

$$\frac{nN_2}{N} = \varphi_2$$

- Flory-Hugginsova teorija za atermično mešanje polimernih raztopin:

Entropija mešanja:

$$\Delta S_m = -R \left[x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 \right]$$

Entalpija mešanja:

$$\Delta H_m = 0$$

Prosta Gibbsova energija:

$$\Delta G_m = -RT \left[x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2 \right]$$

Zveze med deleži molekul in zasedenih mest v mreži:

$$\frac{\varphi_2}{\varphi_1} = \frac{nN_2}{N_1}$$

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{1}{n} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} \right)$$

$$\varphi_1 + \varphi_2 = 1$$

$$x_1 + x_2 = 1$$

$$x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2} = \frac{\frac{N_2}{N_1}}{1 + \frac{N_2}{N_1}} = \frac{\frac{1}{n} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} \right)}{1 + \frac{1}{n} \left(\frac{\varphi_2}{\varphi_1} \right)}$$

$$x_2 = \frac{\left(\frac{1}{n} \right) \left(\frac{\varphi_2}{1 - \varphi_2} \right)}{1 + \left(\frac{1}{n} \right) \left(\frac{\varphi_2}{1 - \varphi_2} \right)}$$

$$\varphi_2 = \frac{x_2}{\left(\frac{1}{n} \right) + x_2 \left(1 - \left(\frac{1}{n} \right) \right)}$$

FLORY-HUGGINSOVA ENTALPIJA MEŠANJA:

Spet uporabimo model mreže.

Predpostavimo kvazi-kemijsko reakcijo za opis interakcij med topilom (1) in ponavljajočo se enoto polimerne verige (2):



Energijo interakcij zapišemo:

$$\Delta w = 2w_{12} - w_{11} - w_{22}$$

$$\frac{\Delta w}{2} = \text{interakcijska energija za par (1,2)}$$

Prispevki k interakcijski energiji:

- V mreži je vsak polimerni segment obdan z $Z\varphi_2$ polimernimi segmenti in $Z\varphi_1$ molekulami topila. (Z – mesta v stiku s segmentom, ki ga obravnavamo)

Interakcije enega polimernega segmenta s sosedi: $Z\varphi_2 w_{22} + Z\varphi_1 w_{12}$

Totalen prispevek interakcij polimera s sosedi:

$$\left(\frac{1}{2}\right) Z\varphi_2 N \left[(1 - \varphi_1) w_{22} + \varphi_1 w_{12} \right] \quad (1/2, \text{ da ni dvojnega štetja})$$

- V mreži je vsaka molekula topila obdana z $Z\varphi_2$ polimernimi segmenti in $Z\varphi_1$ molekulami topila.

Interakcije ene molekule topila s sosedi: $Z\varphi_2 w_{12} + Z\varphi_1 w_{11}$

Totalen prispevek interakcij topila s sosedi:

$$\left(\frac{1}{2}\right) Z\varphi_1 N \left[\varphi_2 w_{12} + (1 - \varphi_2) w_{11} \right] \quad (1/2, \text{ da ni dvojnega štetja})$$

Flory-Hugginsova entalpija mešanja:

$$\Delta H_m = H_{mix} - H_1 - H_2$$

$$\Delta H_m = \left(\frac{1}{2}\right) ZN(2\varphi_1\varphi_2w_{12} - \varphi_1\varphi_2w_{11} - \varphi_1\varphi_2w_{22})$$

$$\Delta H_m = \left(\frac{1}{2}\right) ZN\varphi_1\varphi_2\Delta w$$

$$\frac{H_2}{\frac{1}{2}ZN} = \varphi_2w_{22} \quad \frac{H_1}{\frac{1}{2}ZN} = \varphi_1w_{11}$$

$$\left(\frac{1}{2}\right) Z\Delta w = \chi RT$$


Flory-Hugginsov interakcijski parameter χ

$$\Delta H_m = N\varphi_1\varphi_2\chi RT = N_1\varphi_2\chi RT$$

- $\chi = 0$ atermično mešanje
- $\chi > 0$ endotermno mešanje
- $\chi < 0$ eksotermno mešanje

χ	$\chi_{\bar{1}}$	$\chi_{\bar{1}}$	$\chi_{\bar{1}}$	h_i	$[k^*]$	$[\chi-\varphi]$
--------	------------------	------------------	------------------	-------	---------	------------------

FLORY-HUGGINSOVA PROSTA ENERGIJA (ENTALPIJA) MEŠANJA

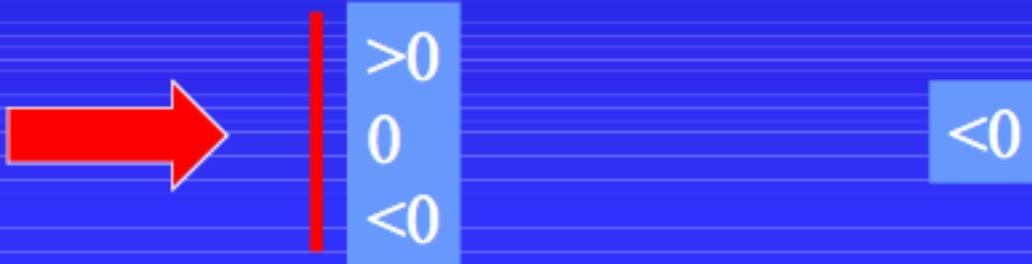
(splošen primer)

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

$$\Delta H_m = N\varphi_1\varphi_2\chi RT$$

$$\Delta S_m = -R[x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2]$$

$$\Delta G_m = RT[N\varphi_1\varphi_2\chi + (x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2)]$$



Za sisteme z $\Delta H_m > 0$ ($\chi > 0$ endotermno mešanje) pogosto ΔH_m izrazimo z **GOSTOTO KOHEZIVNE ENERGIJE (CED)** ali s **TOPNOSTNIM PARAMETROM (δ)**.

Za interakcije (1,1) in (2,2) je sprememba notranje energije zaradi uparjanja enega mola komponente i :

$$\Delta U_{v,i} = \frac{1}{2} Z N_A w_{ii}$$

Za interakcije (1,2) uporabimo **pravilo mešanja geometrične sredine**:

$$w_{12} \cong \sqrt{w_{11} w_{22}}$$

Predpostavka velja, ko so (1,1) in (2,2) interakcije disperzijske ali dipol-dipolne. V primeru vodikovih vezi približek ne drži.

Ker je $\Delta w = 2w_{12} - w_{11} - w_{22}$, dobimo:

$$-\Delta w = w_{11} + w_{22} - 2\sqrt{w_{11} w_{22}}$$

$$-\Delta w = \left(\sqrt{w_{11}} - \sqrt{w_{22}} \right)^2$$

Flory-Hugginsova entalpija mešanja je

$$\Delta H_m = \left(\frac{1}{2}\right) ZN\varphi_1\varphi_2\Delta w$$

Interakcijska energije je

$$-\Delta w = \left(\sqrt{w_{11}} - \sqrt{w_{22}}\right)^2$$

Sprememba notranje energije uparjanja je

$$\Delta U_{v,i} = \frac{1}{2} ZN_A w_{ii}$$

Zato je

$$-\Delta w = \left[\left(\frac{\Delta U_{v,1}}{\frac{1}{2} ZN} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta U_{v,2}}{\frac{1}{2} ZN} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2$$

$$\Delta U_v = \Delta H_v - P\Delta V$$

$$\Delta U_v = \Delta H_v - P(V_g - V_l)$$

$$\Delta U_v \cong \Delta H_v - PV_g$$

$$\Delta U_v \cong \Delta H_v - RT$$

Zapisano na enoto volumna

$$\Delta H_m = V\varphi_1\varphi_2 \left[\left(\frac{\Delta U_{v,1}}{V_1^o} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta U_{v,2}}{V_2^o} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2$$

$$\Delta H_m = V\varphi_1\varphi_2 \left[\left(\frac{\Delta U_{v,1}}{V_1^o} \right)^{\frac{1}{2}} - \left(\frac{\Delta U_{v,2}}{V_2^o} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^2$$

$$\frac{\Delta U_{v,i}}{V_i^o}$$

= **CED** ... **gostota kohezivne energije** CED je kvantitativno merilo za jakost sekundarnih sil oz. intermolekularnih interakcij. To je energija, ki je potrebna za ločitev vseh molekul v enoti volumna

$$\left(\frac{\Delta U_{v,i}}{V_i^o} \right)^{\frac{1}{2}} \equiv (CED)^{1/2} \equiv \delta_i$$

... **topnostni parameter**

Solvent	CED (cal cm ⁻³)	δ (cal cm ⁻³) ^{1/2}
Cyclohexane	67.2	8.2
Carbon tetrachloride	74.0	8.6
Toluene	79.2	8.9
Benzene	84.6	9.2
Methyl acetate	92.2	9.6
Acetone	98.0	9.9
Cyclohexanone	98.0	9.9
Acetic acid	102.0	10.1
Cyclohexanol	130.0	11.4
Methanol	210.3	14.5
Water	547.6	23.4

Topnostne parametre za polimere se določijo posredno, ker jih ne moremo upariti. Rastapljammo jih v topilih z znano CED.

CED podajamo s δ :

$$\delta = \sqrt{\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2}$$

δ polimerov je vsota prispevkov posameznih sekundarnih sil: disperzijiskih (Van der Waalsovih) sil (δ_D), polarnih (dipol-dipol) sil (δ_P) in vodikovih vezi (δ_H).

Polimeri so topni v topilih s podobnim δ ($\delta_{\text{topilo}} = \delta_{\text{polimer}}$).

Za topnost mora biti izpolnjen pogoj: $(\delta_{\text{topilo}} - \delta_{\text{polimer}})^2 = 0$.

Topila pri katerih prevladuje:

- δ_P : etri, estri, ketoni,
- δ_H : alkoholi, kisline, amini,
- δ_D : ogljikovodiki in njihovi derivati

Polymer	δ (cal cm ⁻³) ^{1/2}
Polyisobutylene	7.5-8.0
Polyethylene	7.7-8.2
Natural rubber	8.1-8.5
Polystyrene	9.1-9.4
Poly(ethylene terephthalate)	9.3-9.9
Polyacrylonitrile	12.0-14.0
Nylon-6,6	13.5-15.0

KRITERIJI ZA STABILNOST FAZ IN FAZNI DIAGRAMI ZA POLIMERNE ZMESI

Kriteriji faznega ravnotežja

Gibbsova prosta energija (G) povezana s prenosom dn_i molov specije i iz faze α v fazo β pri konstantnem tlaku P in temperaturi T .

$$dG = VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

... μ je **KEMIJSKI POTENCIAL**

$$dG = 0 = dG^\alpha + dG^\beta$$

V RAVNOTEŽJU je $dG = 0$.

$$0 = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta$$

$$0 = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta$$

V ravnotežju je kemijski potencial komponente i v obeh fazah enak.

Prosta energija mešanja (ΔG_m) za eno fazo

$$\Delta G_m = x_1 \Delta \mu_1 + x_2 \Delta \mu_2 \quad \Delta \mu_i = \mu_i - \mu_i^o$$

$$\Delta G_m = (1 - x_2) \Delta \mu_1 + x_2 \Delta \mu_2 = \Delta \mu_1 + x_2 (\Delta \mu_2 - \Delta \mu_1)$$

- ΔG_m v odvisnosti od x_2 :

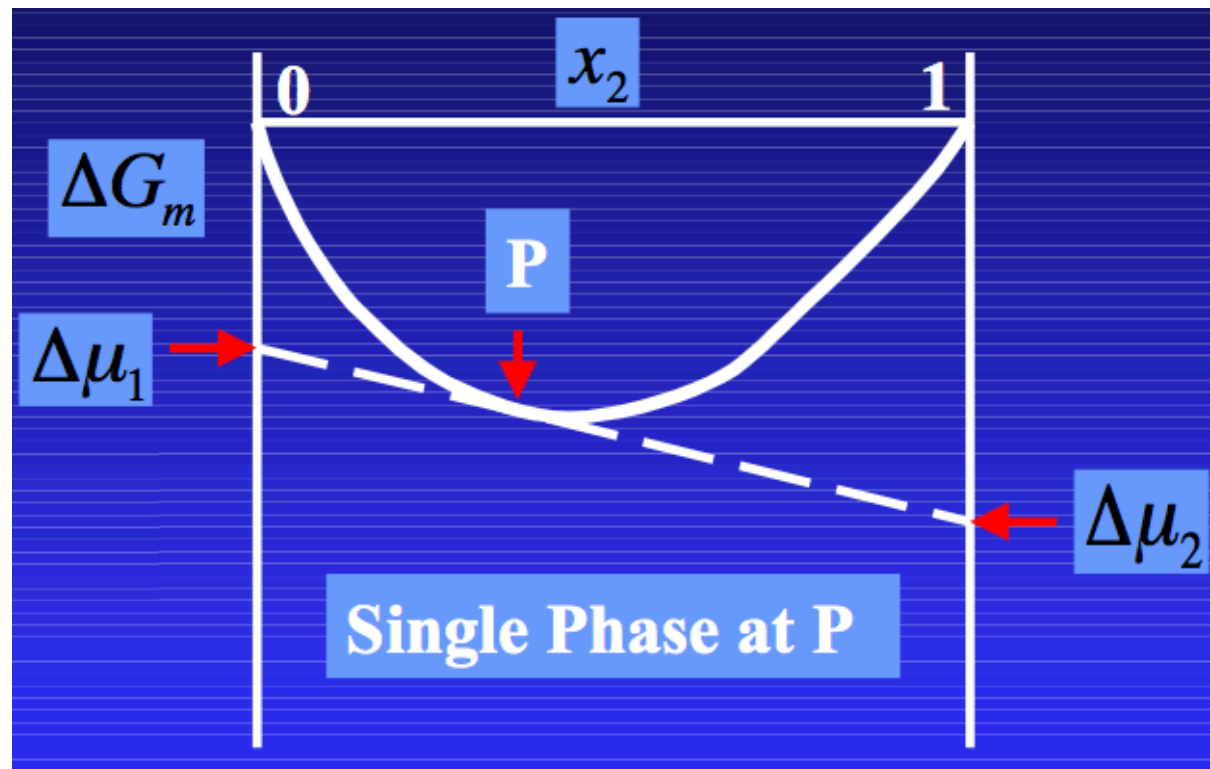
Naklon = $(\Delta \mu_2 - \Delta \mu_1)$

Odsek pri $x_2=0$ = $\Delta \mu_1$

- ΔG_m v odvisnosti od x_1 :

Naklon = $-(\Delta \mu_2 - \Delta \mu_1)$

Odsek pri $x_1=0$ = $\Delta \mu_2$

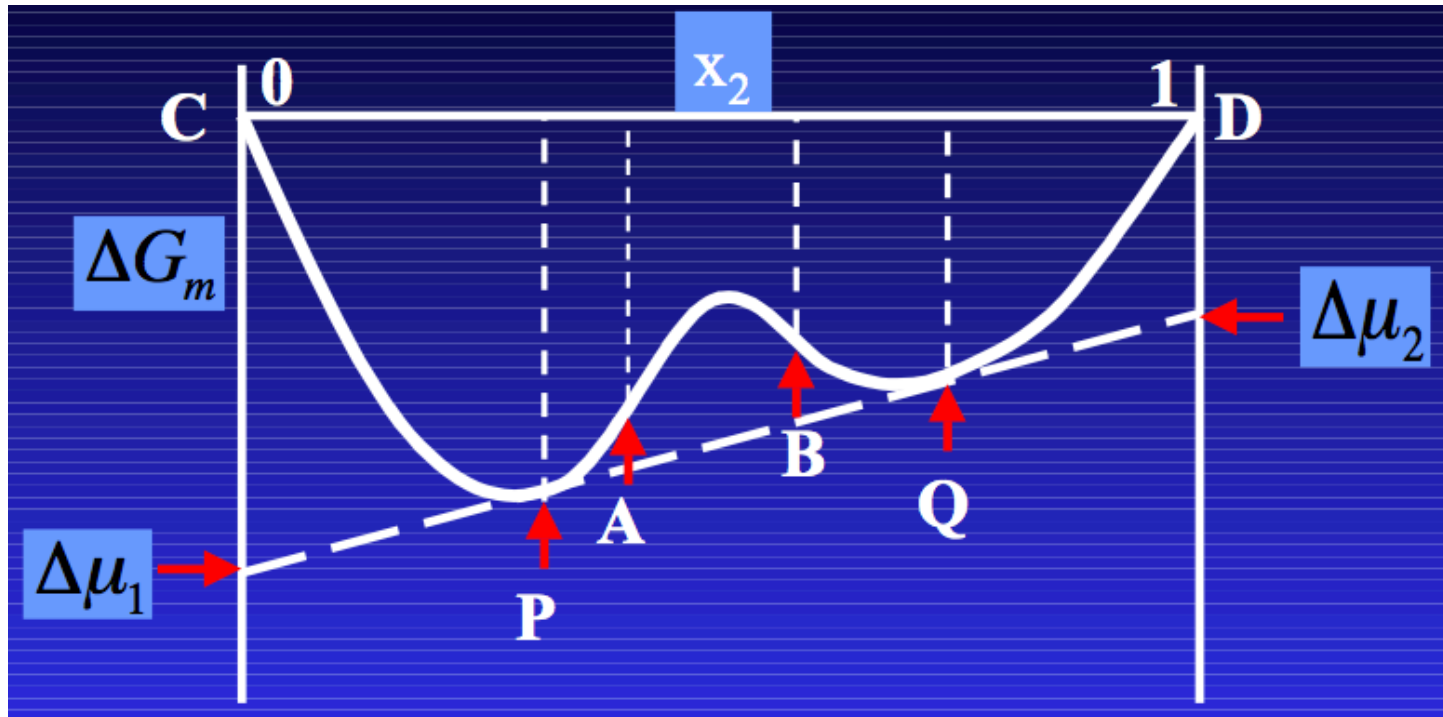


$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad \longrightarrow \quad \Delta G_m < 0$$

< 0 > 0

Prosta energija mešanja (ΔG_m) v sistemu z ločenimi fazami

- V primeru $\Delta H_m > 0$ in $\Delta S_m > 0$:



Skupna tangenta na ΔG_m krivuljo v točkah **P** in **Q** pomeni, da imata fazi s sestavami (x_2^P, x_1^P) in (x_2^Q, x_1^Q) isti vrednosti $\Delta\mu_1$ in $\Delta\mu_2$. Sledi, da sta $\mu_1^P = \mu_1^Q$ in $\mu_2^P = \mu_2^Q$ ter da sta **P** in **Q** v ravnotežju.

Vsaka zmes s sestavo med **P** in **Q** se bo ločila na dve fazi: x_2^P in x_2^Q .

Področja stabilnosti faz

- **STABILNE ZMESI:** Vse zmesi s sestavami C-P in Q-D.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_2^2} > 0$$

- **METASTABILNE ZMESI:** Sestave P-A in B-Q (A in B sta prevojni točki).

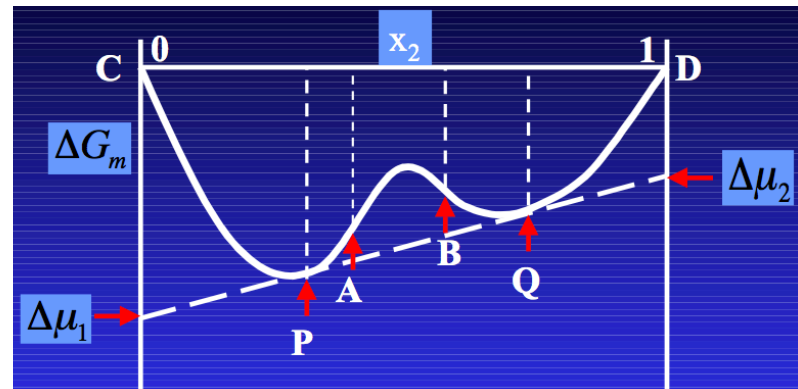
$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_2^2} > 0$$

Zmes je stabilna in se ne loči na faze, katerih sestave se le malo razlikujejo, vendar ni stabilna pred separacijo na faze s sestavama P in Q.

- **NESTABILNE ZMESI:** Vse zmesi s sestavami A-B.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_2^2} < 0$$

Že majhne spremembe v sestavi, tlaku, temperaturi povzročijo fazne spremembe.



Spinodne in binodne krivulje

- **SPINODNA KRIVULJA:** predstavlja mejo med absolutno nestabilnim in metastabilnim sistemom. Povezuje točke prevoja (A in B) v funkcijo, ki je odvisna od temperature.

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_2^2} = 0$$

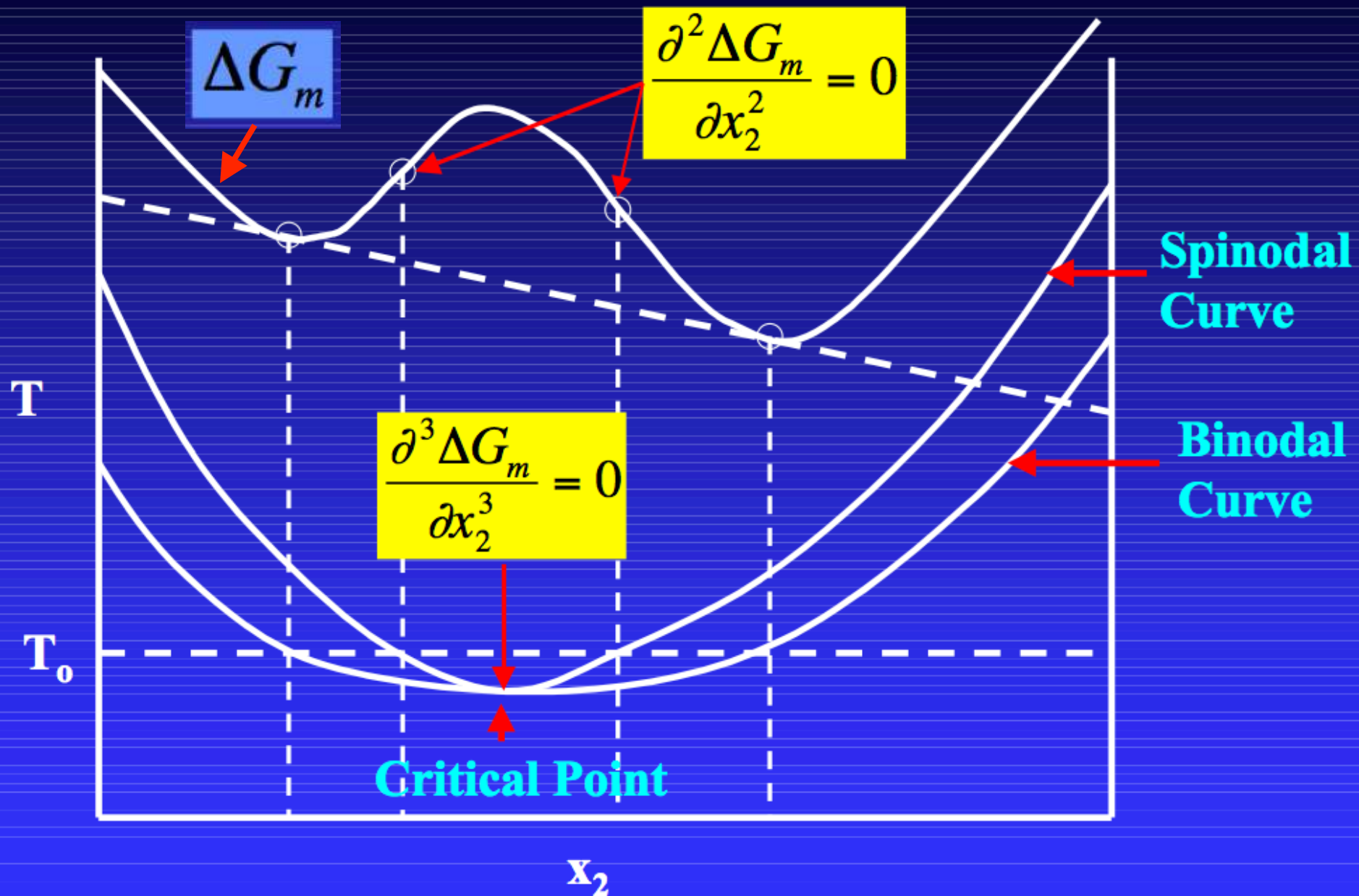
- **BINODNA KRIVULJA:** predstavlja ravnotežne sestave. Povezuje (tangente) ravnotežne točke (P in Q) v funkcijo, ki je odvisna od temperature.

$$\begin{aligned}\Delta \mu_1^\alpha &= \Delta \mu_1^\beta \\ \Delta \mu_2^\alpha &= \Delta \mu_2^\beta\end{aligned}$$

- **KRITIČNA TOČKA:** Stičišče binodne in spinodne krivulje.

$$\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x_2^3} = 0$$

Fazno ravnotežje v polimernih raztopinah



Fazno ravnotežje in Flory-Hugginsov model

Flory-Hugginsov model:

$$\Delta G_m = RT \left[N\varphi_1\varphi_2\chi + (x_1 \ln \varphi_1 + x_2 \ln \varphi_2) \right]$$

Kemijska potenciala:

$$\frac{\partial \Delta G_m}{\partial N_1} = \mu_1 \quad \frac{\partial \Delta G_m}{\partial N_2} = \mu_2$$

$$N_1 = V\varphi_1$$

$$\varphi_2 = \frac{nN_2}{N_1 + nN_2}$$

• Binodni krivulji*:

$$\mu_1 - \mu_1^o = RT \left[\ln(1 - \varphi_2) + \varphi_2 \left(1 - \frac{1}{n} \right) + \chi\varphi_2^2 \right]$$

$$\mu_2 - \mu_2^o = RT \left[\ln \varphi_2 + (1 - \varphi_2)(1 - n) + \chi n(1 - \varphi_2)^2 \right]$$

*(odvajanje po x_2 je enako odvajanju po φ_2 in $\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial \varphi}{\partial x} \frac{\partial}{\partial \varphi}$)

- Spinodna krivulja:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial x_2^2} = 0 = \frac{\partial \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2} = \frac{-1}{1 - \varphi_2} + 1 - \frac{1}{n} + 2\chi\varphi_2$$

- Kritična točka:

$$\frac{\partial^3 \Delta G_m}{\partial x_2^3} = 0 = \frac{\partial^2 \Delta \mu_1}{\partial \varphi_2^2} = \frac{-1}{(1 - \varphi_{2,c})^2} + 2\chi_c$$

$$\chi_c = \frac{1}{2\varphi_{1,c}^2}$$

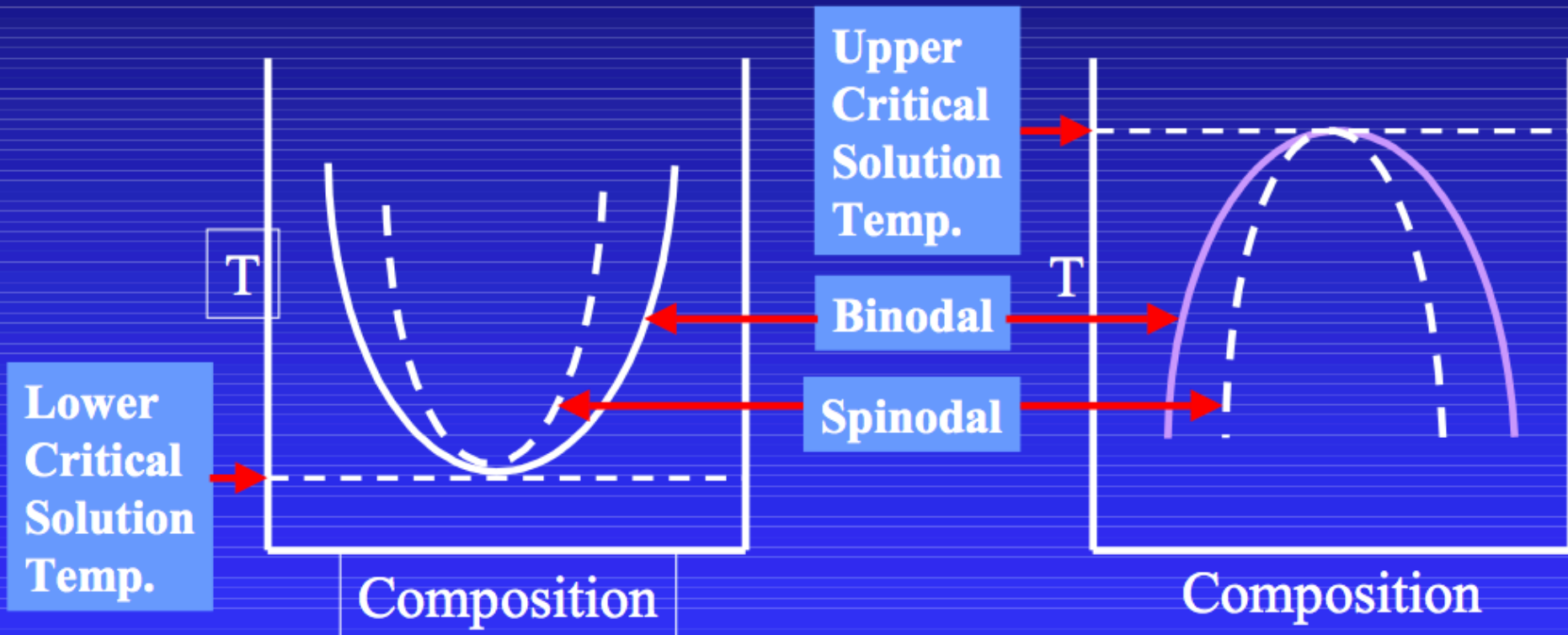
$$-\frac{1}{\varphi_{1,c}} + 1 - \frac{1}{n} + \frac{1 - \varphi_{1,c}}{\varphi_{1,c}^2} = 0$$

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left(1 + n^{-1/2} \right)^2$$

Tipični fazni diagrami

Typical for
Polymer Blend

Typical for
Polymer Solution

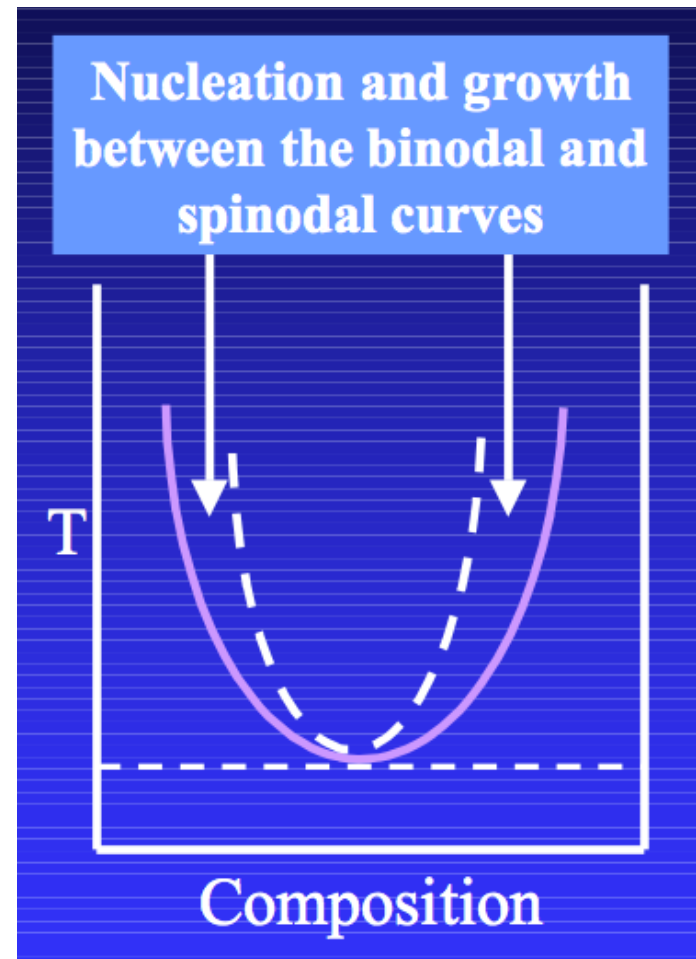


LCST obnašanje je značilno za eksotermno mešanje (zaradi specifičnih interakcij) in negativne presežne entropije (zaradi zgoščevanja polimerov med mešanjem). Pojava nista vključena v F-H teoriji.

Mehanizmi fazne separacije

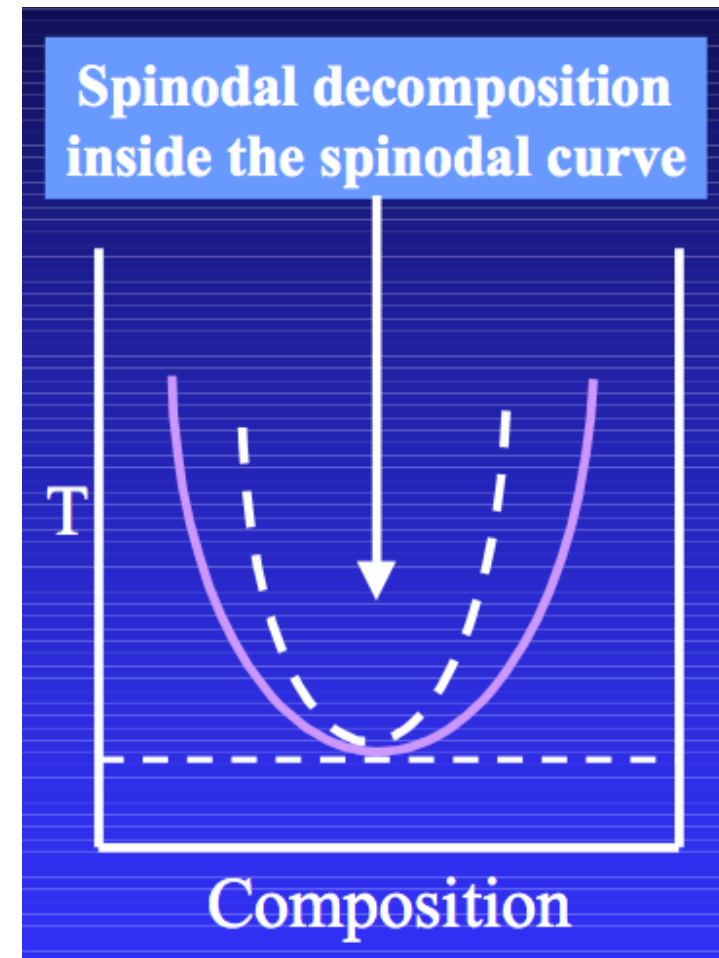
1. NUKLEACIJA IN RAST:

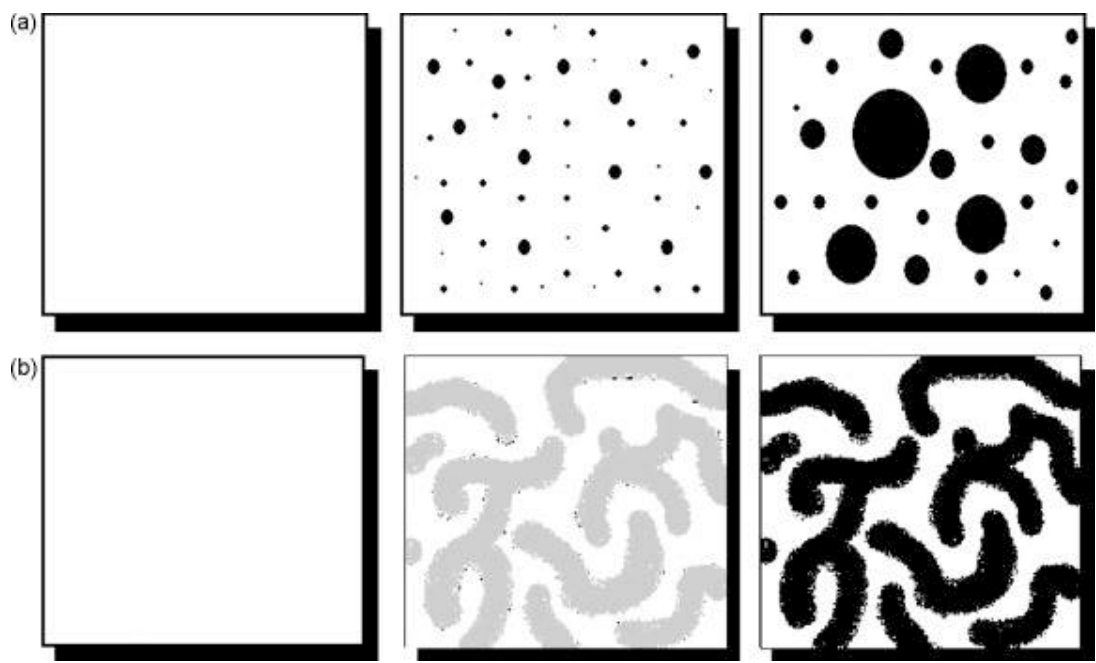
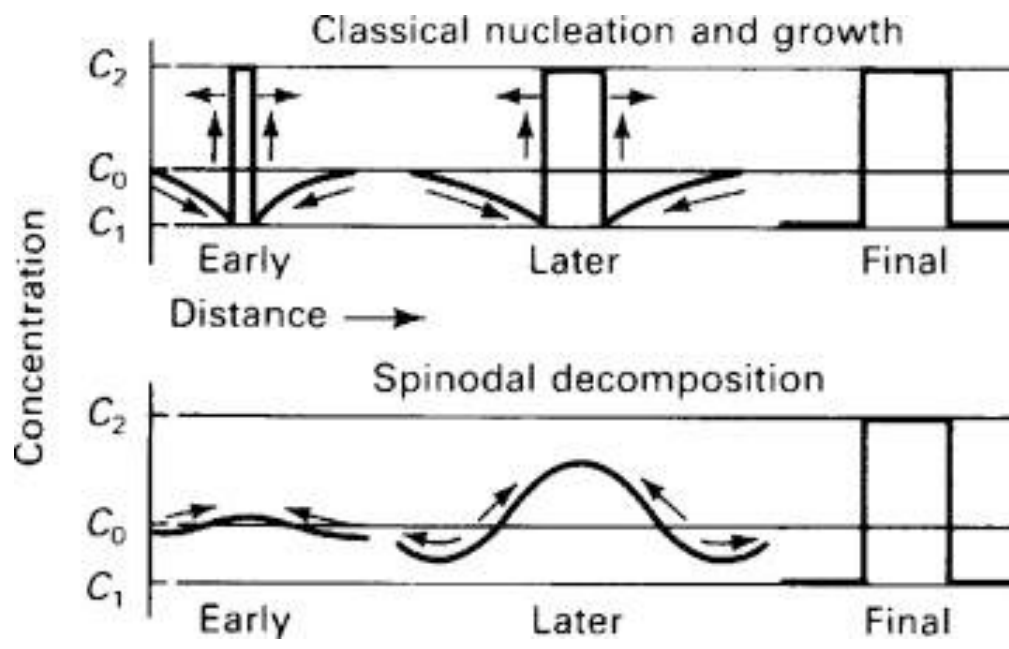
- Tvori se začetni fragment bolj stabilne faze
 - Prosta energija (entalpija) je določena s količino opravljenega dela za tvorbo površine in notranjosti faze
 - Koncentracija v neposredni bližini jedra se znižuje in difuzija upada (difuzijski koeficient je pozitiven, difuzija poteka iz mesta z višjo koncentracijo na mesto z nižjo koncentracijo).
 - Koncentracija nastajajoče faze je ves čas konstantna
 - Velikost delca (fragmenta) oziroma nove faze narašča
 - Potrebno je preseči aktivacijsko energijo, da proces poteče
-
- V metastabilnem področju je mogoč samo mehanizem nukleacije in rasti



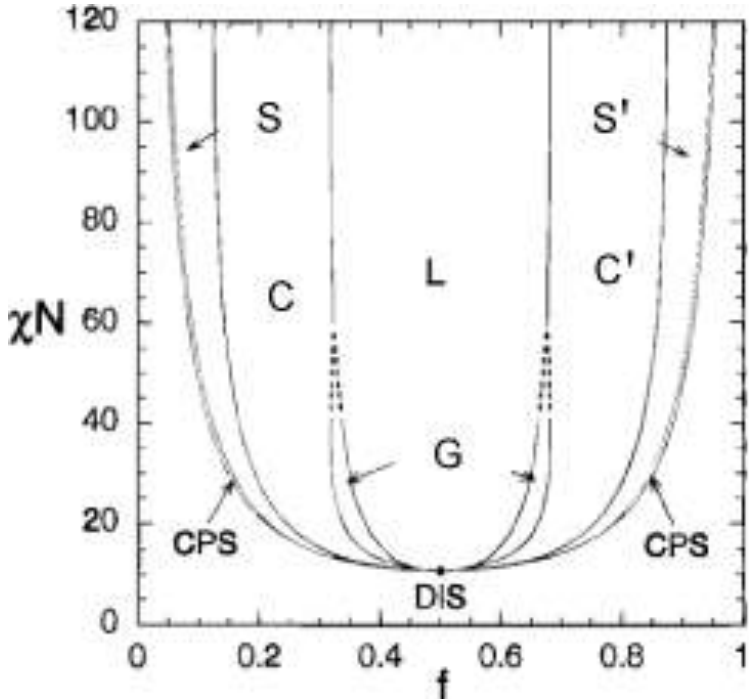
2. SPINODNI RAZPAD

- Poteka samo v območju popolne nestabilnosti (znotraj spinodne krivulje)
- Je posledica začetnih majhnih nihanj v sestavi, ki prerastejo v separacijo faz.
- V zgodnji fazi procesa se velikost novonastale faze ne spreminja, spreminja samo se njena sestava.
- Nato se spreminja sestava in velikost faz.
- Difuzijski koeficient je negativen. Difuzija poteka iz mesta z nižjo koncentracijo na mesto z višjo koncentracijo.
- Nestabilen proces, aktivacijska energija ni potrebna

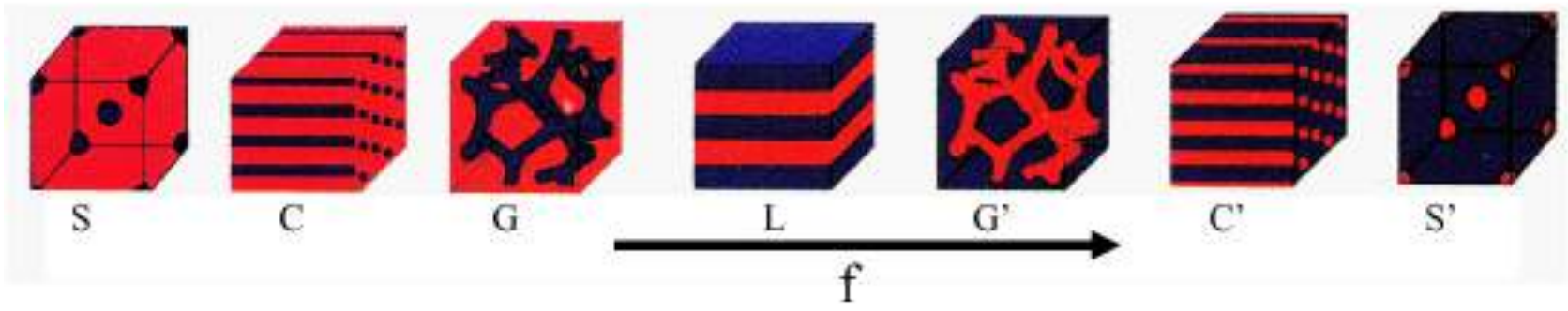




PS-PMMA mešanica:



χ : interaction parameter
 N: degree of polymerization
 f: volume fraction



METODE KOMPATIBILIZACIJE KOMPONENT V POLIMERNIH ZMESEH:

Večina polimernih zmesi je **nemešljivih** in **mehansko nekompatibilnih**.

- NEMEŠLJIVOST: zmes je separirana na več faz. Faze so iz ene polimerne komponente. Je termodinamsko pogojena.
- MEHANSKA KOMPATIBILNOST/NEKOMPATIBILNOST: Kompatibilnost opisuje uporabnost polimerne zmesi. Povezana je s stopnjo adhezije na fazni meji in prenosom napetosti čez njo.

Z uspešno kompatibilizacijo se doseže **želene lastnosti zmesi** oziroma **želeno razmerje med lastnostmi**, ki jih izkazujejo čiste komponente.

Kompatibilizacija nekompatibilnih zmesi je glavna raziskovalna tema na področju polimernih zmesi.

(Vir: Loyd M. Robeson: Polymer Blends: A Comprehensive Review. Carl Hanser Verlag, Munich, 2007.)

- Navadno se pri kompatibilizaciji uporablja **MEDFAZNO SREDSTVO**.
- Deluje med fazama oziroma komponentama tako, da **zniža površinsko napetost na fazni meji**.
- Rezultat njegove uporabe je **bolj uniformna zmes z manjšo velikostjo delcev** dispergirane faze.

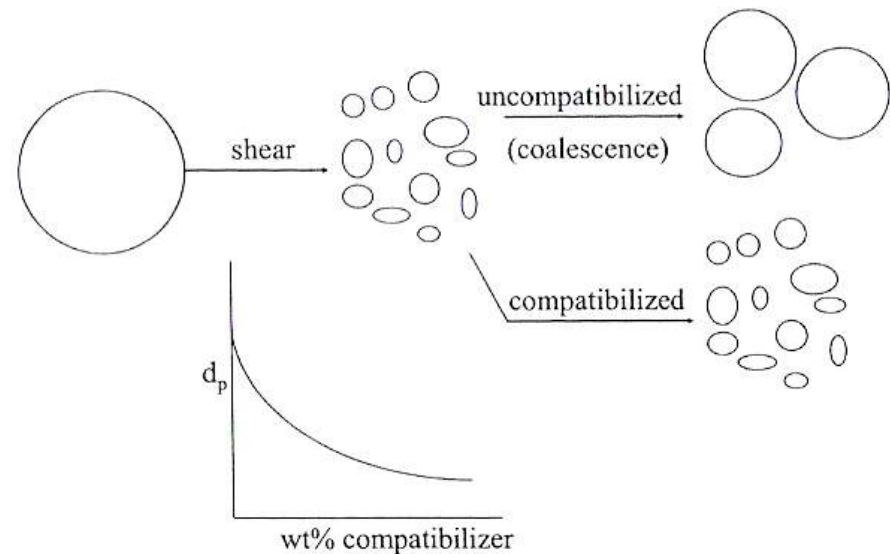


Figure 3.1: Generalized illustration of effect of compatibilizer methods on particle size

- Medfazno sredstvo izboljša mehansko kompatibilnost zaradi **izboljšane adhezije med fazama**.
- Je lahko **polimerni surfaktant**, ki se nahaja na fazni meji in stabilizira morfologijo zmesi. Stabilizacija **preprečuje koalescenco**.

Površinska in medfazna napetost polimerov

- **Površinska napetost** polimerov med 20 erg/cm² (polidimetilsiloksan) in >50 erg/cm² (polarni polimeri). (1 erg = 10⁻⁷ J)
- **Polimer 1 ima površinsko napetost γ_1 .**
- Polimer 2 ima površinsko napetost γ_2 .
- **Medfazna napetost med polimeroma je γ_{12} .**
- Če sta polimera mešljiva, je $\gamma_{12} = 0$.
- Visoke vrednosti je γ_{12} pomenijo slabo kopatibilnost polimerov.

- λ_{21} je koeficient širjenja polimera 2 po polimeru 1.
- λ_{12} je koeficient širjenja polimera 1 po polimeru 2.

$$\lambda_{21} = \gamma_1 - \gamma_2 - \gamma_{12}$$

- če je $\lambda_{21} > 0$, se bo polimer 2 širil po polimeru 1 (mešljivost).
- Če je $\gamma_{12} > |\gamma_1 - \gamma_2|$ potem sta oba, λ_{21} in λ_{12} , negativna in polimer 1 se ne bo širil po polimeru 2 in polimer 2 ne po polimeru 1.
- **Delo adhezije** je definirano kot delo potrebno za prekinitev medfazne vezave:

$$W_{ad} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

- Poznamo več načinov kompatibilizacije. Najpomembnejše so:

1. VKLJUČITEV SPECIFIČNIH INTERAKCIJSKIH SKUPIN

Vzrok za mešljivost polimernih zmesi je negativna entalpija mešanja, ki jo omogočajo dovolj močne interakcije med verigami različnih polimerov (komponent).

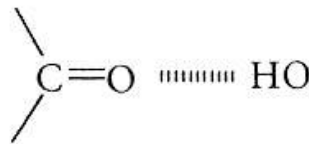
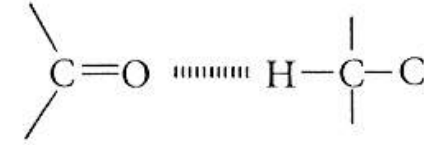


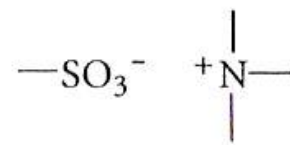
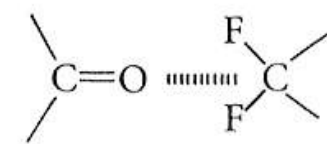
Takšne interakcije so:

- vodikova vez,
- kislina-baza,
- dipol-dipol,
- ion-dipol,
- ion-ion,
- π -vodikova vez,
- n- π kompleks,
- prenos naboja.

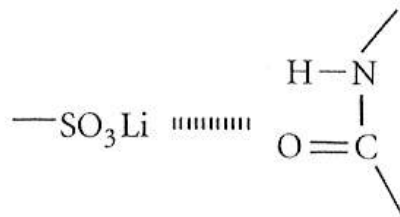
Primeri interakcij, ki omogočajo mešljivost polimerov, so zbrani v tabeli.

Primeri interakcij, ki omogočajo mešljivost polimerov, so zbrani v tabeli.

Table 2.5: Specific Interactions Demonstrated/Proposed for Polymer Blends

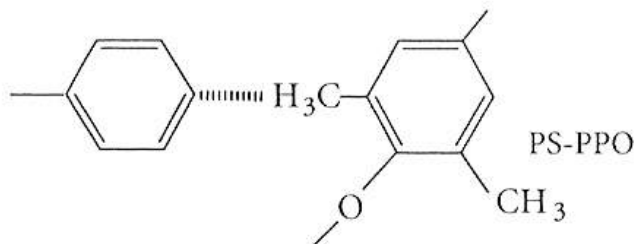
Specific Interaction	Interacting Groups	Polymer Examples
Hydrogen Bonding		Aliphatic polyesters-Phenoxy Poly(4-vinyl phenol)-various carbonyl containing polymers
		Aliphatic polyesters-PVC
		PEO, PVME-Phenoxy
		PEO, PVME-PAA, PMAA
Acid-Base		Anionic polymers-cationic polymers
Dipole-Dipole		PVF ₂ -various polyacrylates, PVAc

Ion-Dipole



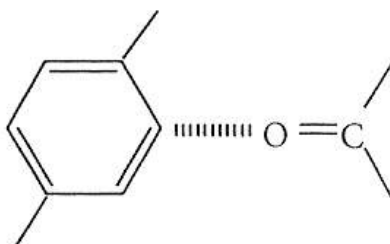
Styrene sulfonic acid (metal salts) containing copolymers with polyamides

π -hydrogen bonding



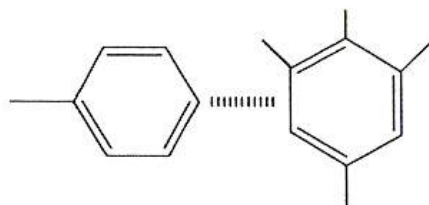
PS-PPO

$n-\pi$ complex



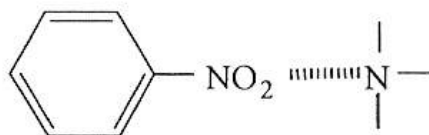
PC-PMMA; PC-polyesters

$\pi-\pi$ complex



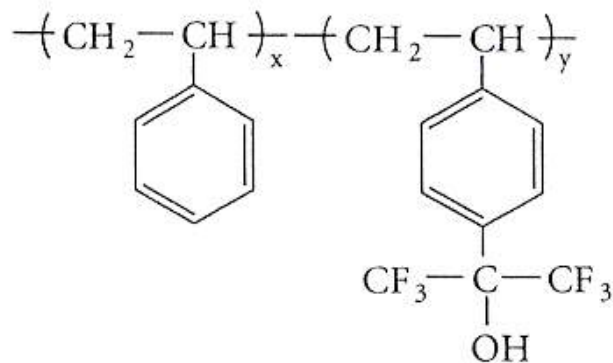
PS-TMPC

Charge transfer



Aromatic nitro containing polymers with tertiary amine containing polymers

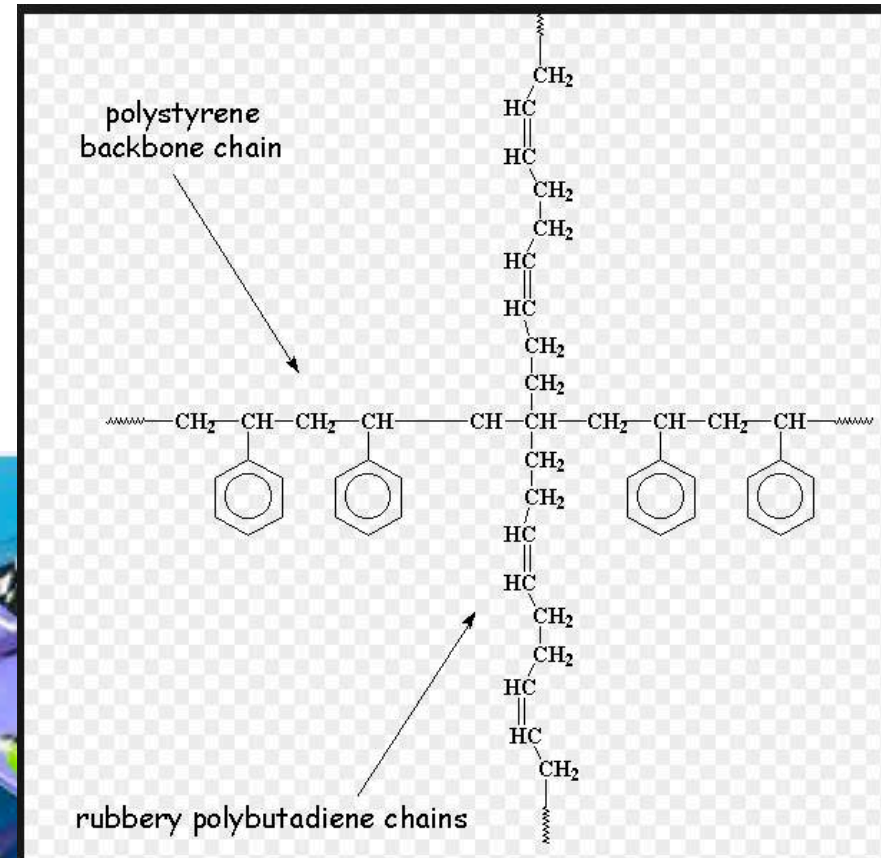
- Mehansko kompatibilnost nemešljivih zmesi izboljšamo tako, da **na polimerne verige (enega ali obeh polimerov) pripnemo manjšo količino (pod 1 %) funkcionalnih skupin, ki nudijo sekundarne interakcije** med verigami obeh komponent.
- Na ta način **izboljšamo disperzijo** in **mehanske lastnosti** zmesi.
 - Primer: dodatek kislega ali bazičnega monomera v komponenti poliolefinske zmesi PE/PP izboljša mehansko kompatibilnost.
- **Navadno mešljivosti ne dosežemo.** Razen v primerih, če je zmes že pred modifikacijo blizu mešljivosti.



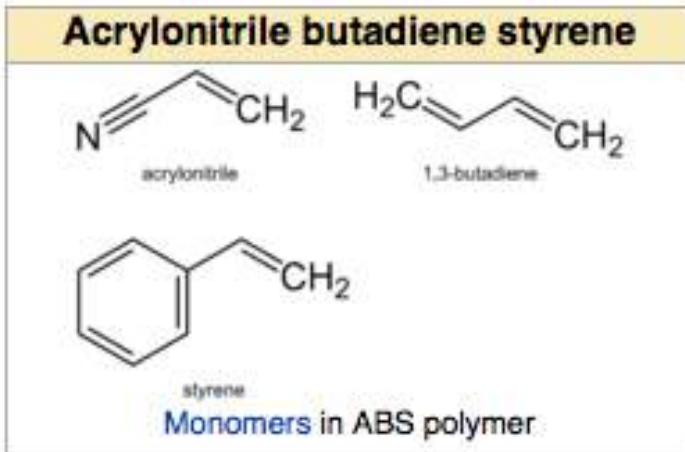
- Primer: Modifikacija polistirena (PS) s para substituiranimi heksafluoroizopropanolnimi skupinami izboljša mešljivost PS s poliakrilati, polietilenoksidom, polkarbonatom na osnovi bisfenola A, polivinilacetatom...

2. KOMPATIBILIZACIJA Z “in-situ” POLIMERIZACIJO (ene komponente)

- Nastanek **graft- ali blok-kopolimerov**, ki omogočajo medfazno stabilizacijo, zaradi nastanka kovalentne vezi med komponentama/-mi
- Primer: Pri pripravi poliolefinskih zmesi z insitu polimerizacijo lahko dobimo blokkopolimere.
- Primer: HIPS (“high impact polystyrene”) se pridobiva s polimerizacijo stirena v prisotnosti nenasičenega kavčuka (polibutadien). Prihaja do grafitanja (slov. cepljenja) in zamreženja. Mikrostruktura HIPS: delci kavčuka po polistirenski matrici.



- Primer: ABS (“acrylonitrile-butadiene-styrene”) se pridobiva z emulzijsko kopolimerizacijo stirena in akrilonitrila v prisotnosti delcev polibutadiena.



- Primer: Krhkemu PVC izboljšamo odpornost na udarce tako, da emulzijske delce stiren-butadienskega kavčuka graftamo z akrilatnimi polimeri. Po sušenju, delce zmešamo s PVC delci v talini. PVC je lahko mešljiv z “graftano” komponento ali pa vsaj kompatibilen – izboljšana adhezija na fazni meji.



- Tehnika kompatibilizacije, ki je zelo primerna za emulzijsko polimerizacijo, je **polimerizacija monomera v prisotnosti predhodno sintetiziranih polimernih jeder.**
- Pogosto govorimo o “**CORE-SHELL**” polimerizaciji in polimerih.
- Postopek:
 - Sinteza polimernih jeder (delcev) iz prve komponente
 - Sinteza polimera iz druge komponente v prisotnosti jeder iz prve komponente, ki lahko poteka na dva načina:
 - A) Polimerna jedra nabreknejo z monomerom druge komponente. Monomer polimerizira v jedrih. Ko je molekulska masa drugega polimera dovolj visoka nastopi separacija faz (če sta polimera termodinamsko nemešljiva).
 - B) Drugi monomer polimerizira v vodni fazi in polimer se, ko doseže kritično molekulska maso, ko je topnost močno poslabšana, adsorbira na površino polimernih jeder iz prve komponente. Tvori se ovojnica oziroma lupina iz drugega polimera okrog prvega.

Core-Shell Polymerization Morphologies

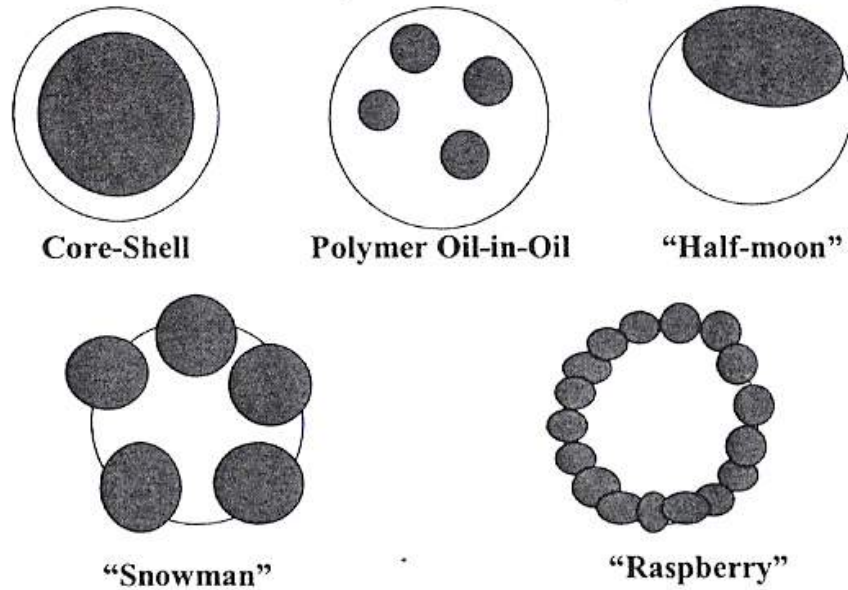
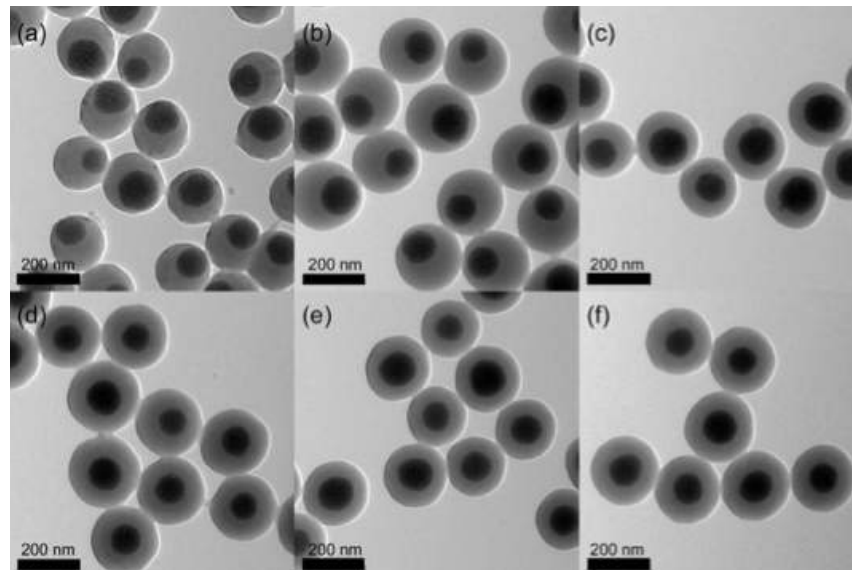


Figure 3.3: Core-shell polymerization morphologies (generalized figures represent a slice through the center of the particles)

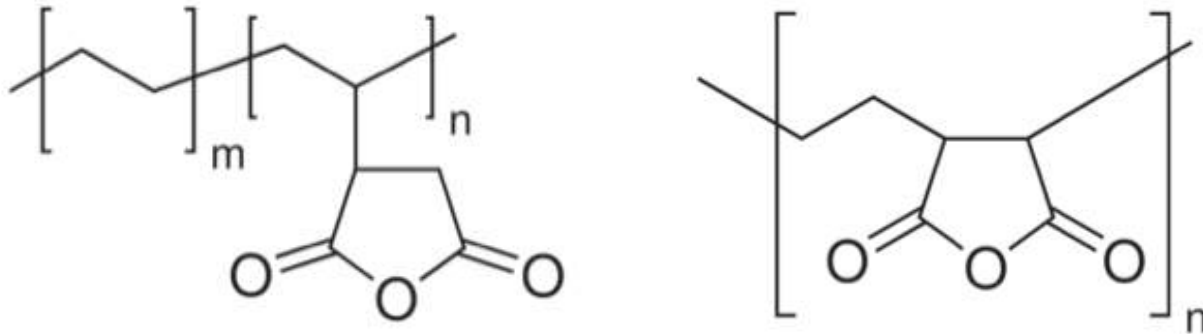


3. KOMPATIBILIZACIJA Z DODATKOM TRETJEGA (nereaktivnega) POLIMERA

- **Dodatek tretjega polimera ali kopolimera** k nemešljivi zmesi dveh polimerov, lahko izboljša disperzijo in lastnosti zmesi.
- Tretji polimer mora imeti dobro medfazno adhezijo z obema polimeroma ter primerno medfazno napetost. Tretji polimer se locira med osnovnima polimeroma, ki sestavljata zmes. Deluje kot surfaktant.
- Primer: Kompatibilizacija polistirena s poliolefini z uporabo stiren - hidrogeniran dien - stiren blokkopolimera.
- Primer: Kompatibilizacija polikarbonata in ABS s PMMA
- Primer: Kompatibilizacija PS in PEO s PS-g-PEO
- Primer: Kompatibilizacija PS in PVAc s PS-g-PVAc

4. REAKTIVNA KOMPATIBILIZACIJA

- **Uvedba reaktivne stranske skupine** na polimerno verigo prve polimerne komponente, ki kemijsko reagira s polimernimi verigami druge komponente.
- Nastali graft kopolimer se nahaja na fazni meji in znižuje medfazno napetost, kar izboljša disperzijo, zmanjša velikost posameznih domen (delcev dispergirane faze) in izboljša mehanske lastnosti zmesi.
- Primer: Uporaba anhidrida meleinske kisline (MA). MA se lahko pripaja na poliolefine ali pa vključi kot monomer (preko dvojnih vezi) v polimerno verigo



- Primer: Uporaba akrilne kisline (podobno kot MA)

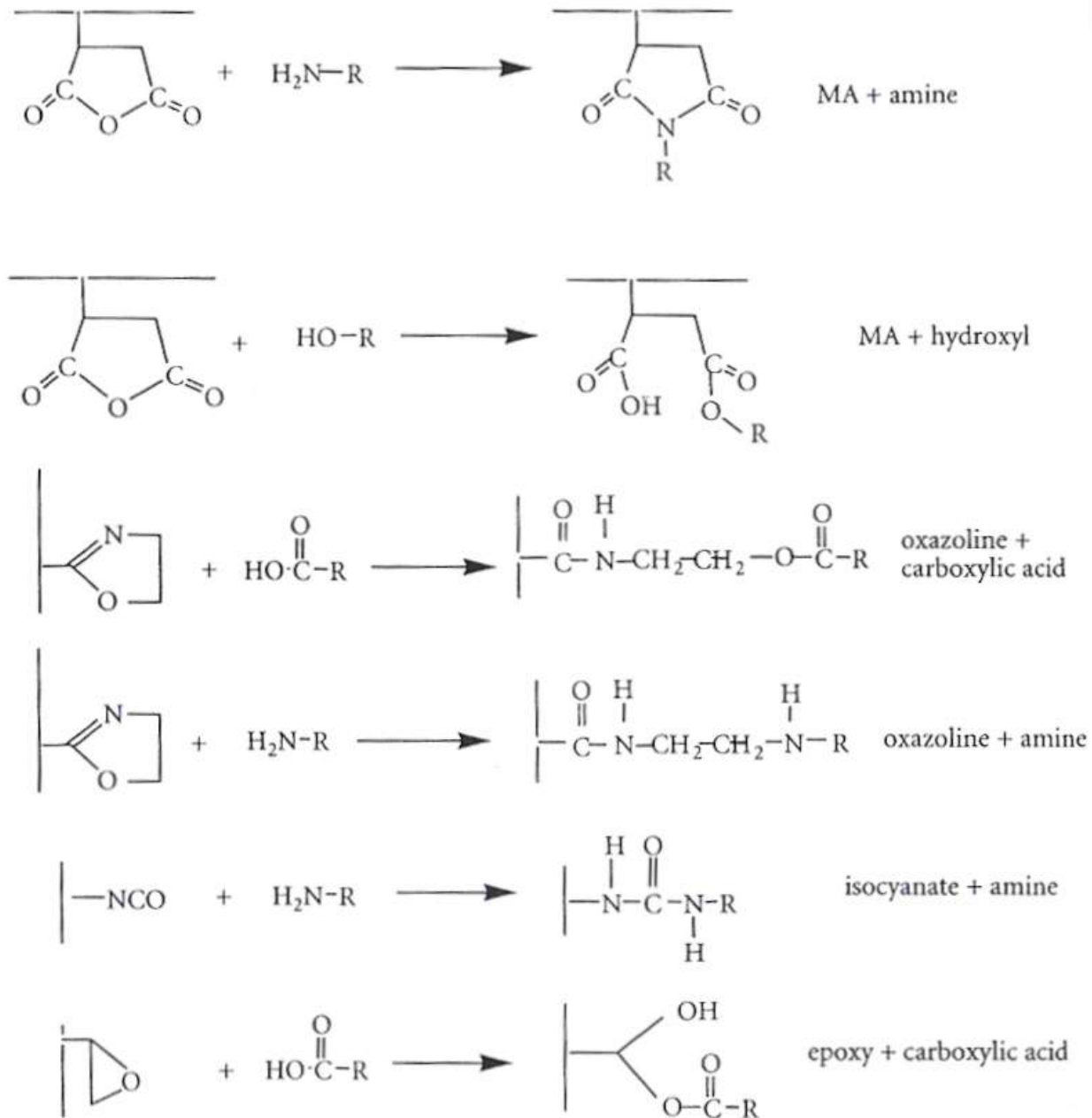
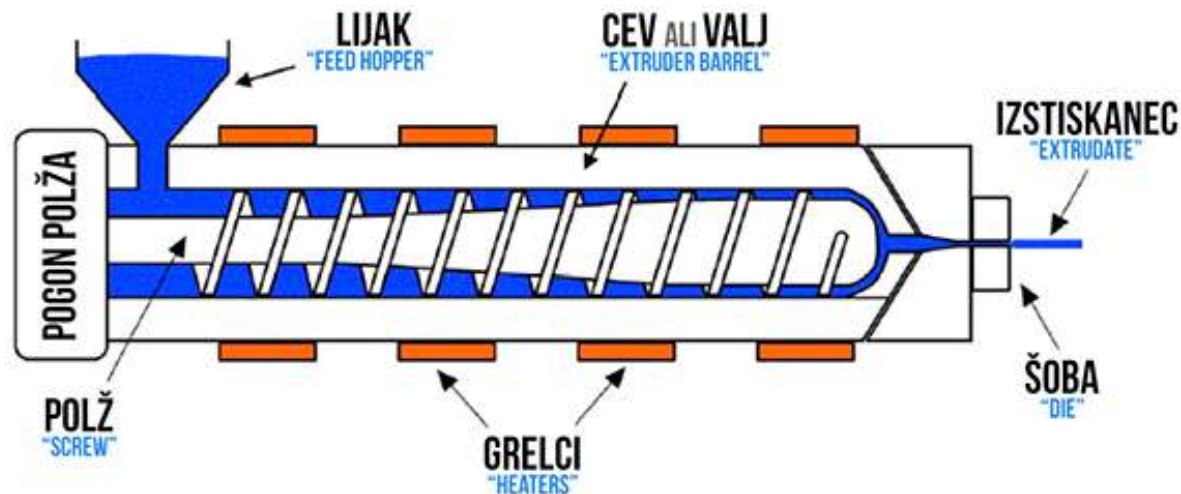


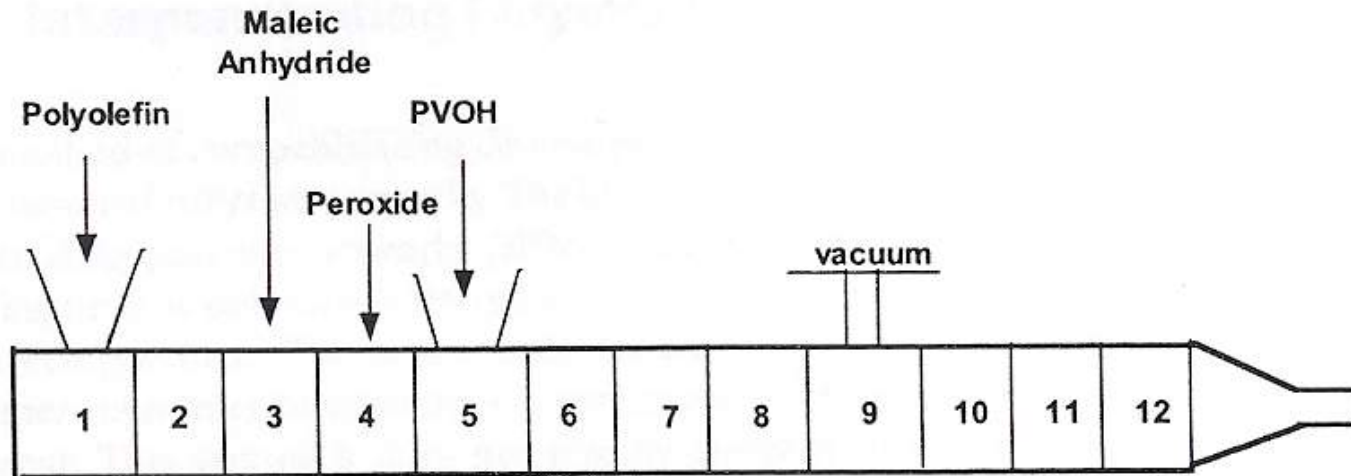
Figure 3.4: Chemical reactions commonly employed in reactive compatibilization (R = polymer chain)

5. REAKTIVNA KOMPATIBILIZACIJA Z UPORABO EKSTRUZIJE

- **Uvedba reaktivne stranske skupine** na polimerno verigo prve polimerne komponente, ki kemijsko reagira s polimernimi verigami druge komponente med ekstrudiranjem.
- Ekstruder: Pri ekstrudiranju kontinuirno potiskamo segret, zmehčan polimer skozi šobo. Potiskamo s pomočjo enega ali več polžev, redko z batom. Polimer dodajamo v ekstruder običajno kot trden material (Prah ali granulati), redko kot tekočino. V ekstruderju polimer stalimo in ga homogeniziranega potisnemo skozi šobo. Po izhodu iz šobe izdelek hladimo, nato ga navadno navijamo. Pri tem ga lahko obenem še raztegujemo (Orientiramo). (vir: Prof. Majda Žigon, Gradiva II Polimeri 2010/2011, <http://www.on.binhoster.com/aluo/gradiva2polimeri.php>)



- Primer: Kompatibilizacija poliolefina in polivinil alkohola z anhidridom maleinske kisline: Pripajanje (Graftanje) anhidrida maleinske kisline (MA) na poliolefin. Za to je potreben iniciator (peroksid). Nato poteče reakcija – COOH skupina vezanega MA z –OH skupinami polivinilalkohola (nastanejo estrske vezi), nastane graft kopolimer.

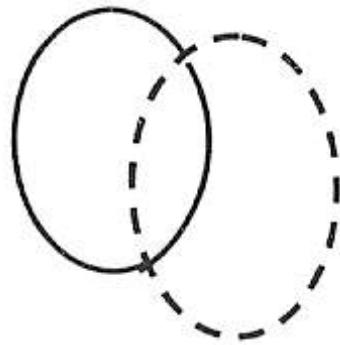


Reactive Extrusion of Polyolefin/PVOH Blends
Extruder Block Diagram: Twelve Extrusion Sections
(Twin Screw Extruder)

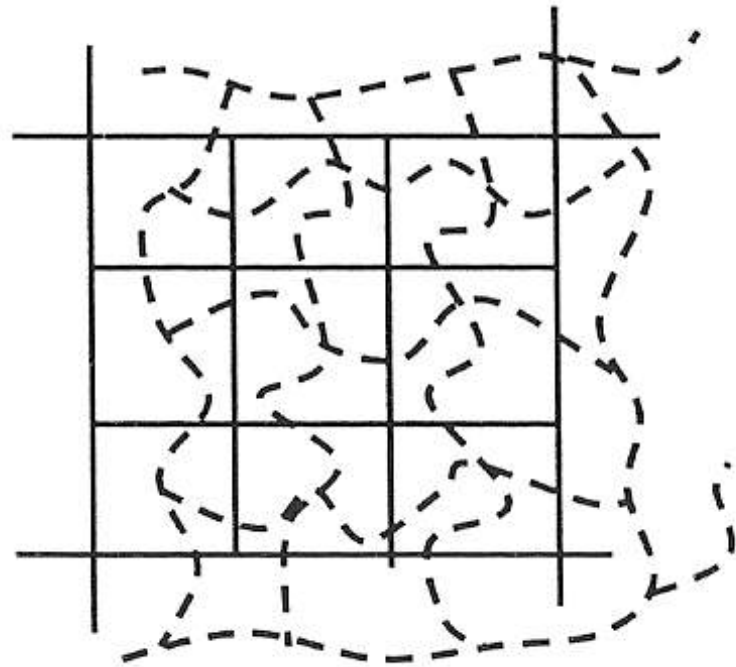
Figure 3.7: Extruder block diagram for reactive extrusion compatibilization of poly(vinyl alcohol) and polyolefin blends (reproduced (adapted) from Robeson, L.M., Famili, A., and Nangeroni, J.F., *In Science and Technology of Polymers and Advanced Materials*, Prasad, P. N., (Ed.), (1998) Plenum Press New York p.9; with kind permission of Springer Science and Business Media)

6. INTERPENETRIRAJOČE POLIMERNE MREŽE (IPN)

- IPN: dve polimerni mreži, ki se prepletata. Ni ju mogoče ločiti, ker bi to zahtevalo cepitev kovalentnih vezi.
- IPN nastanejo s polimerizacijo in zamreževanjem enega polimera v prisotnosti drugega polimera, ki je že zamrežen, ali pa z istočasno polimerizacijo in zamreževanjem obeh polimerov. Ni nujno, da so med mrežama kemijske vezi.
- Semi-IPN: Mreža zamreženega polimera (prva komponenta) in nazamreženega polimera (druga komponenta).
- Primer: PMMA/PU IPN mreže. V procesu MMA polimerizira in zamrežuje v po radikalski polimerizaciji, istočasno nastaja poliuretanska mreža po stopenjski polimerizaciji.



Catenane Structure
interlocking rings



Interpenetrating network
flexible and rigid polymers

Figure 3.9: Interpenetrating network concept

7. MEDFAZNO PREMREŽENJE

- Zamreženje med dvema komponentama.
- Primer: Vulkanizacija (žveplena, peroksidna) nekompatibilnih zmesi kavčukov (na primer: EPDM in NR).

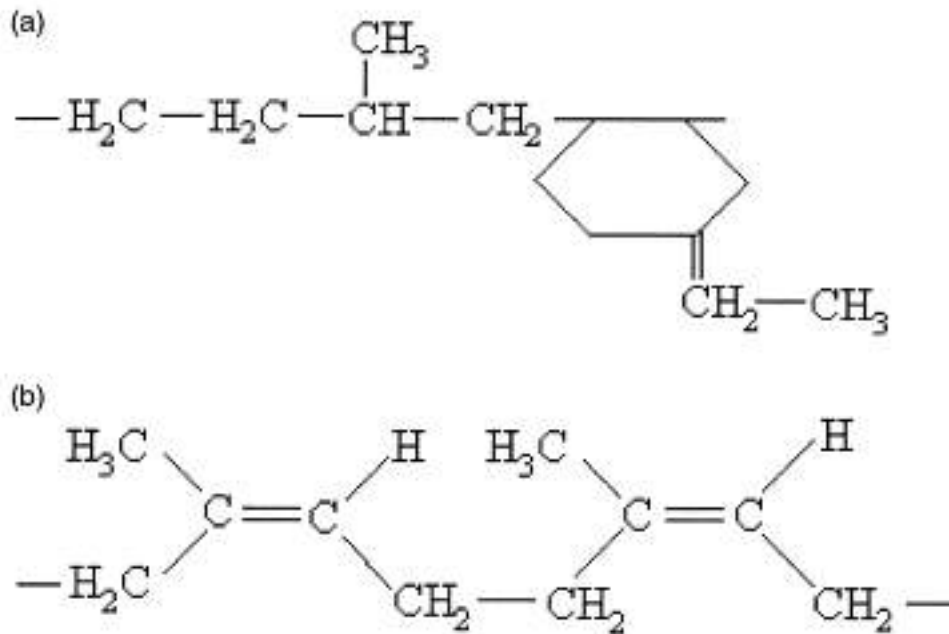
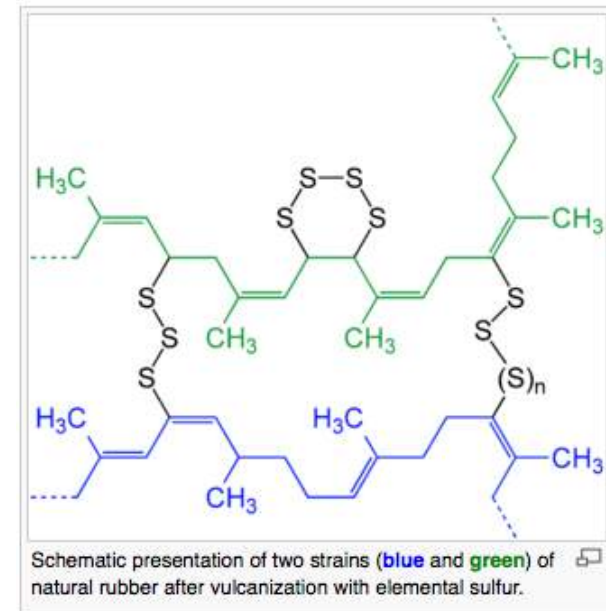


Fig. 1. Molecular structures of ethylene-propylene terpolymer (a) and natural rubber (b).



- Primer: Zamreženje benzoksazina in epoksidnih smol.

8. DODATEK BLOKKOPOLIMERA

- Kompatibilizacija omogoča blokkopolimer. Ni nujno, da je blokkopolimer kopolimer monomerov, ki gradijo komponente zmesi, katero želimo kompatibilizirati.
- Primer: kompatibilizacija HIPS in HDPE z stiren-butadien blokkopolimerom.
- Primer: kompatibilizacija PS in PMMA z stiren-metilmetakrilat blokkopolimerom

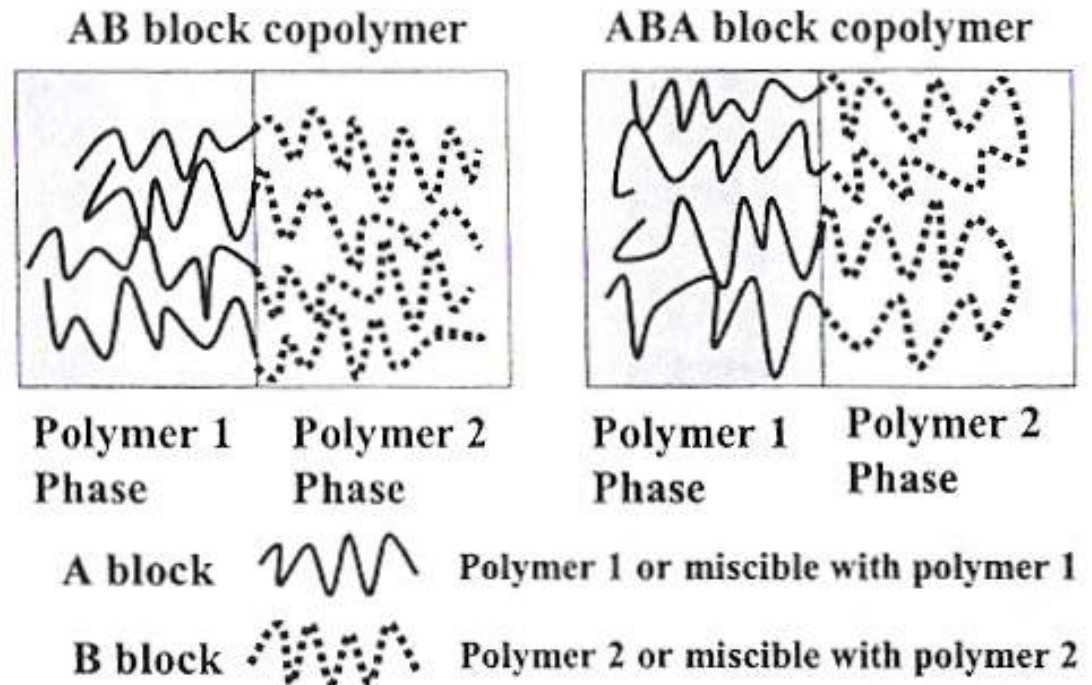


Figure 3.10: Block copolymer compatibilization concept

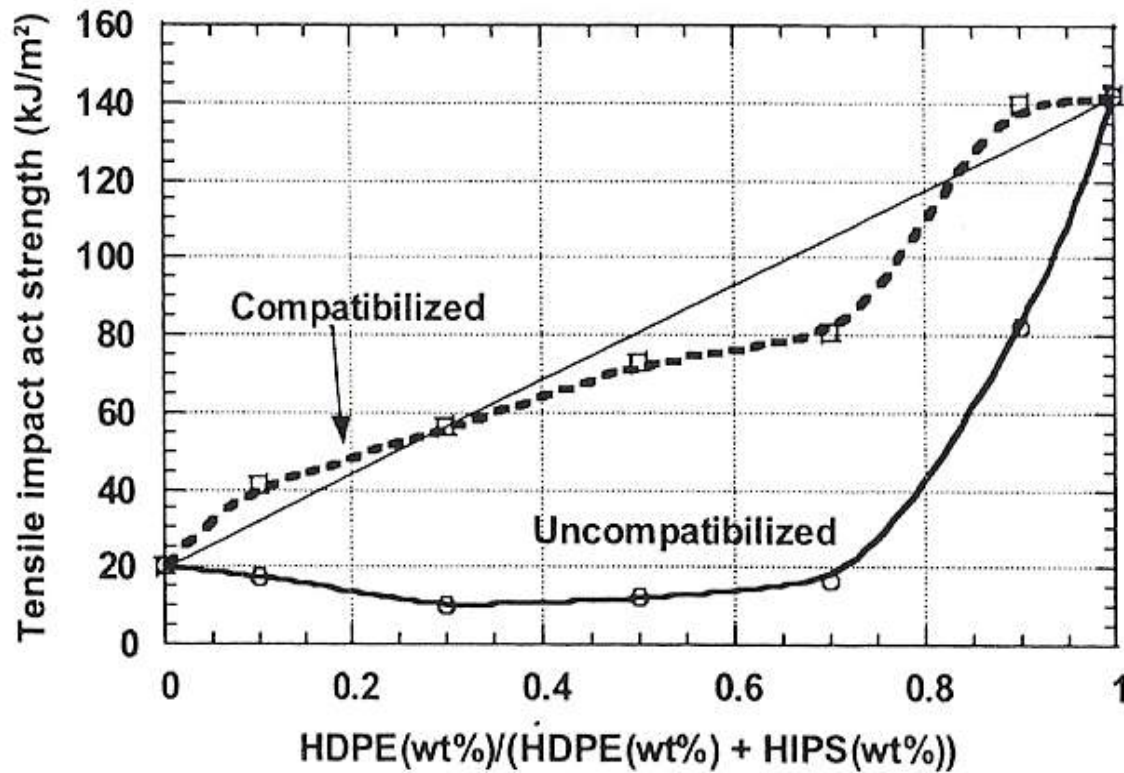
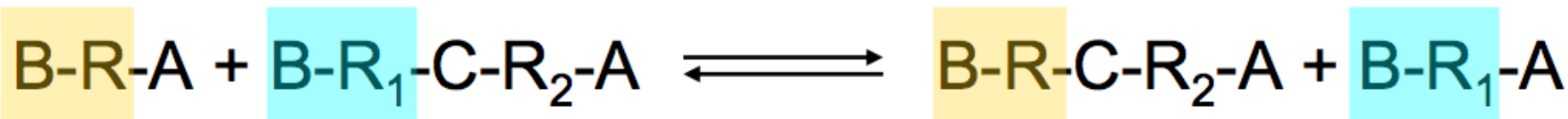


Figure 3.11: HDPE/HIPS blends compatibilized with 5 wt% styrene-butadiene block copolymer (reproduced (replotted) with permission of reference: Fortekny, I., Michalkova, D., Hromadkova, J. and Lednicky, F., *J. Appl. Polym. Sci.* (2001) 81 p. 570; copyright of John Wiley & Sons, Inc.)

9. KEMIJSKA REAKCIJA MED POLIMEROMA

- Ko polimerne verige enega polimera reagirajo z verigami drugega polimera v izmenjalnih reakcijah.
- Navadno to dosežemo z reaktivnim ekstrudiranjem.
- Primer: Preestrenje dveh nemešljivih oziroma nekompatibilnih poliestrov.

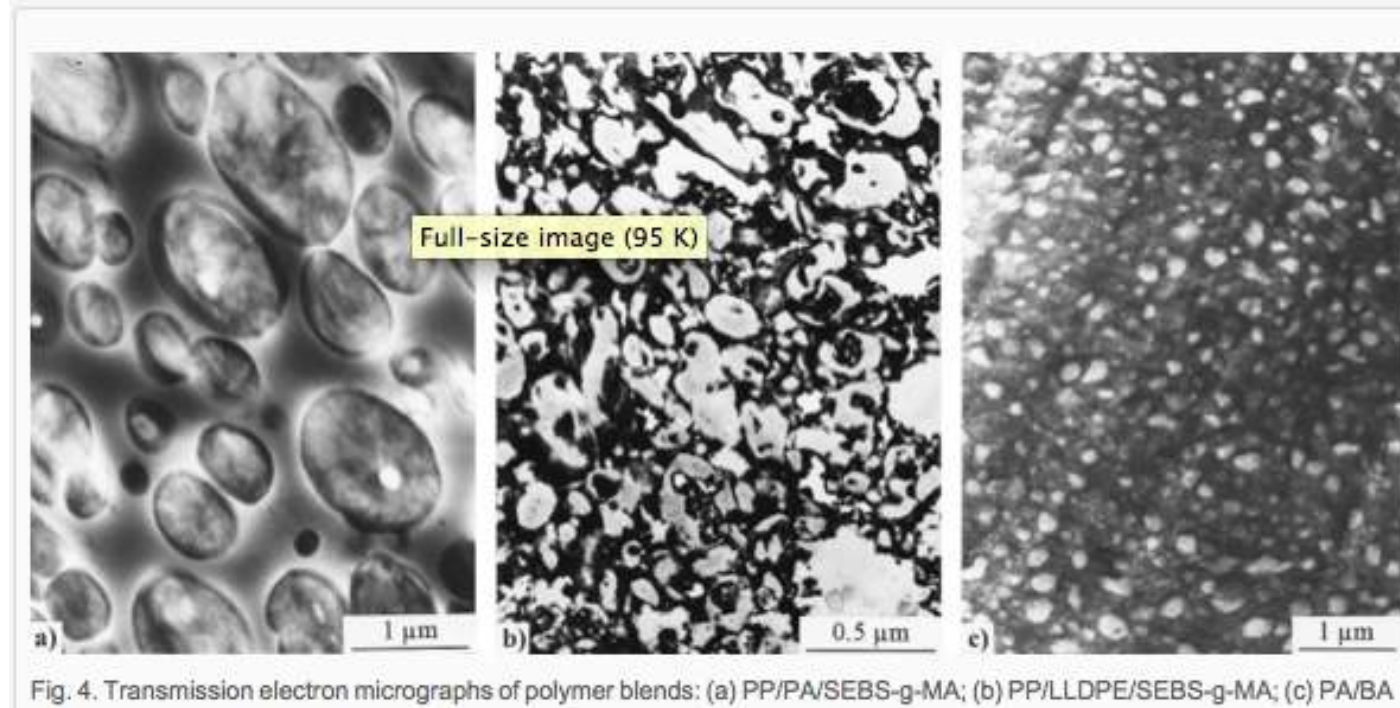
Funkcionalna skupina A (-OH) (ali B (-COOH)) reagira z vezjo C (-COO-). Po reakciji se koncentracija funkcionalnih skupin A ali B in vezi C oz. celotno število molekul ne spremeni.



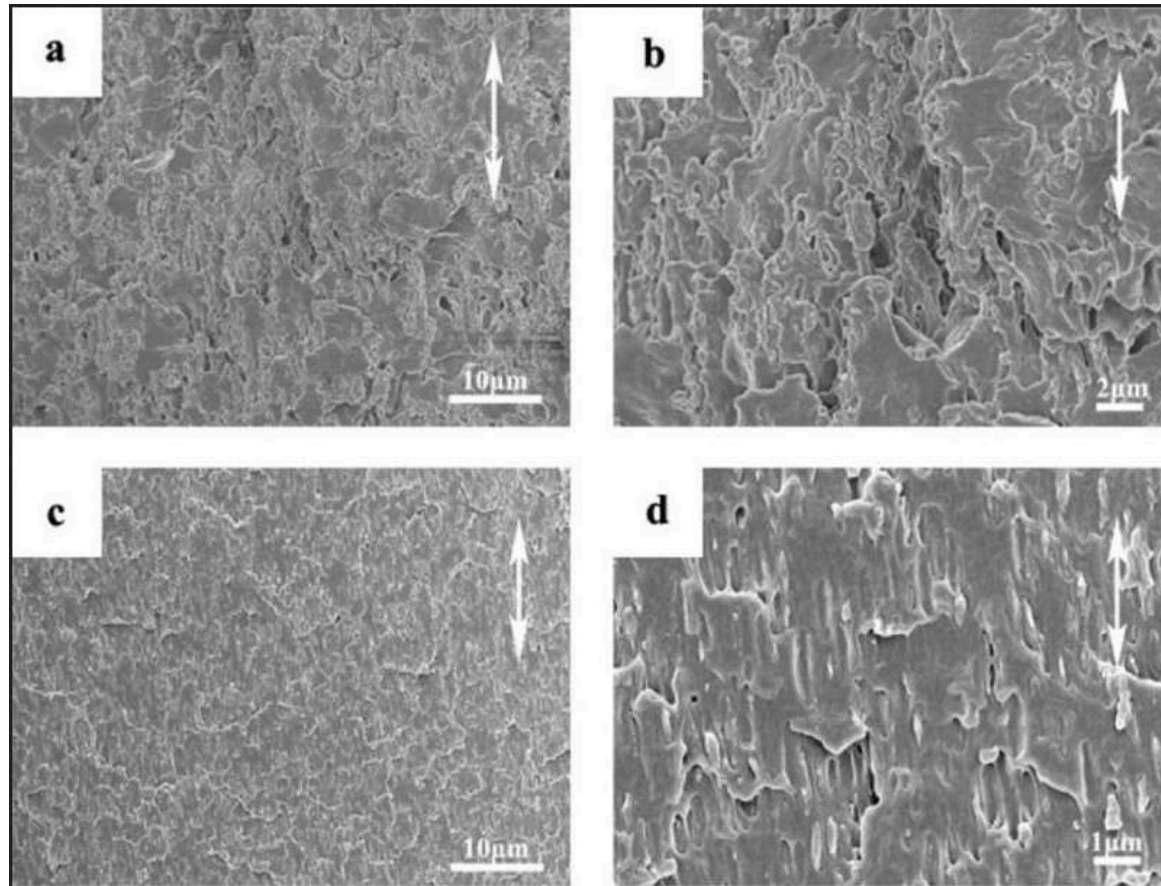
DOLOČANJE MEŠLJIVOSTI IN KOPATIBILNOSTI POLIMERNIH ZMESI:

1. Preučevanje morfologije z mikroskopskimi tehnikami:

- **OPTIČNA MIKROSKOPIJA** omogoča opazovanje morfologije zmesi oziroma domen večjih od 0,5 -1,0 μm . Zato je njena uporaba omejena.
- **TEM – Transmisijska elektronska mikroskopija.** Uporaba žarka elektronov. Navadno kontrastiranje z OsO_4 . Resolucija do 0,2 nm. Zelo uporabna tehnika.



- **SEM – Vrstična elektronska mikroskopija.** Uporaba žarka elektronov. Resolucija do 2 nm. Primerna za opazovanje topografije. Zelo uporabna tehnika za opazovanje loma materiala.



SEM photos of the fracture sections after strain-stress testing the samples: (a, b) uncompatibilized blend and (c, d) compatibilized blend.

- **AFM – mikroskopija na atomsko silo.** Uporaba “probe” z izjemno ostro konico, ki preučuje površino. Za preiskovanje morfologije in topografije.

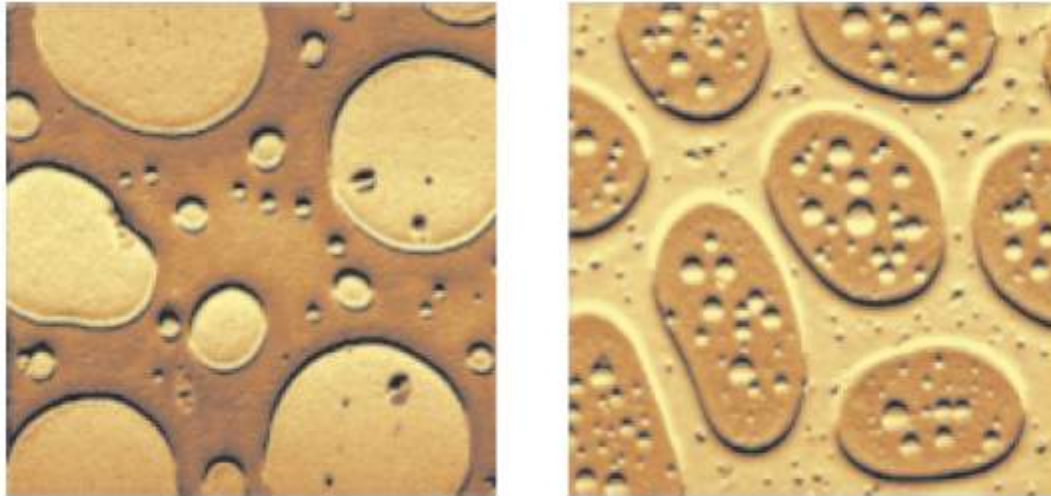


Figure 4. Stiffness maps of the thin film of SBR-PMMA (left) and SBS-PMMA (right).

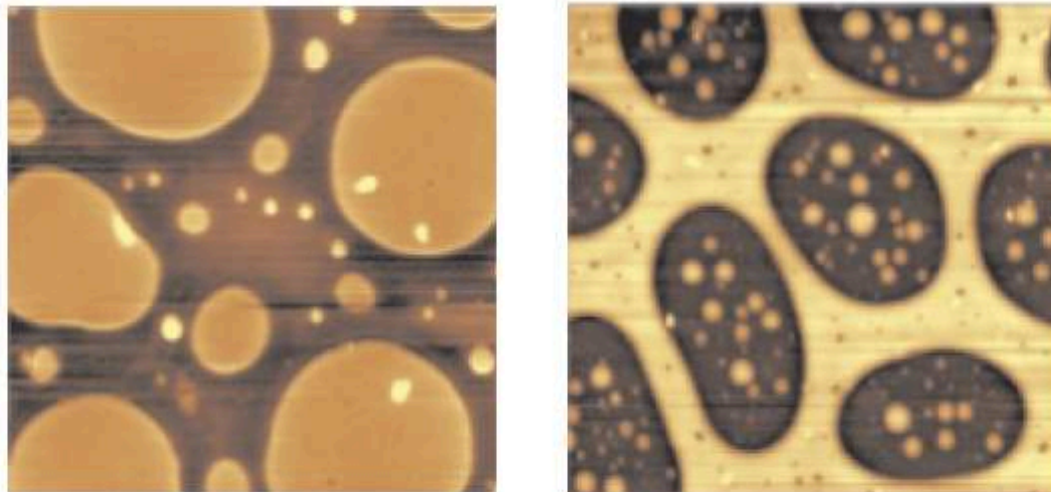
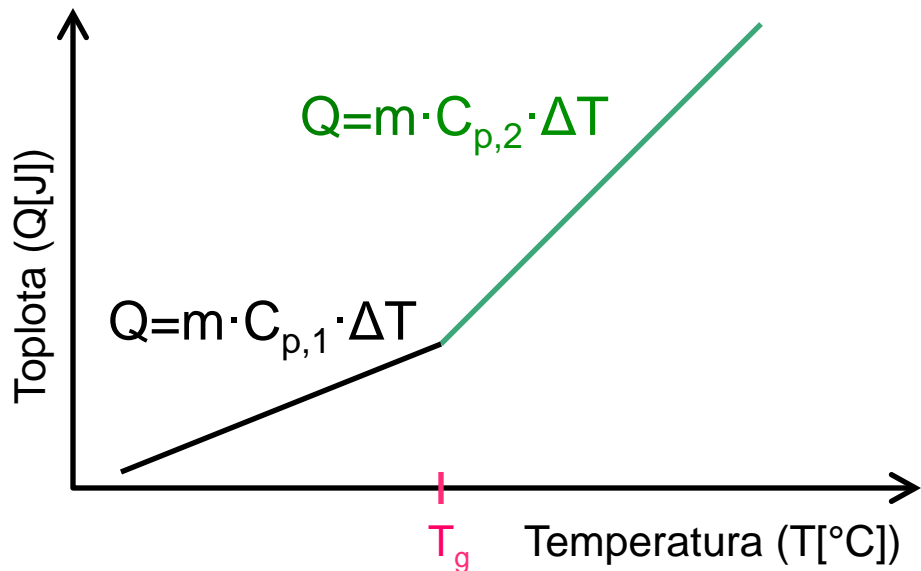


Figure 1. Topography of polymer blends: Top: SBR-PMMA (image size $7 \times 7 \times 0.03 \mu\text{m}^3$) Bottom: SBS-PMMA (image size $10 \times 10 \times 0.08 \mu\text{m}^3$).

2. Opazovanje temperatur(e) steklastega prehoda

- V temperaturi steklastega prehoda (T_g) polimera so molekularne interakcije enake jakosti kot kinetične sile (rotacijske, vibracijske, vzdolžne).
- Med segrevanjem, med steklastim prehodom prehaja polimer iz steklastega (TRDEGA IN KRHKEGA) stanja v viskoelastično (GUMIJASTO) stanje. Pri ohlajanju pa prehaja polimer iz gumijastega v steklasto stanje.
- Molekularni nivo:
 - V steklastem stanju so zaradi intermolekularnih interakcij polimerne molekule "zamrznjene" v amorfni obliki. Ni vibriranj, rotacij ali raztezanj večjih odsekov glavne polimerne verige. Vibrirajo in rotirajo lahko le kratki odseki verig (deli monomernih enot).
 - V gumijastem stanju so gibljivi večji segmenti ali odseki molekul.
- Med T_g se spremenita specifična toplota in volumen materiala.

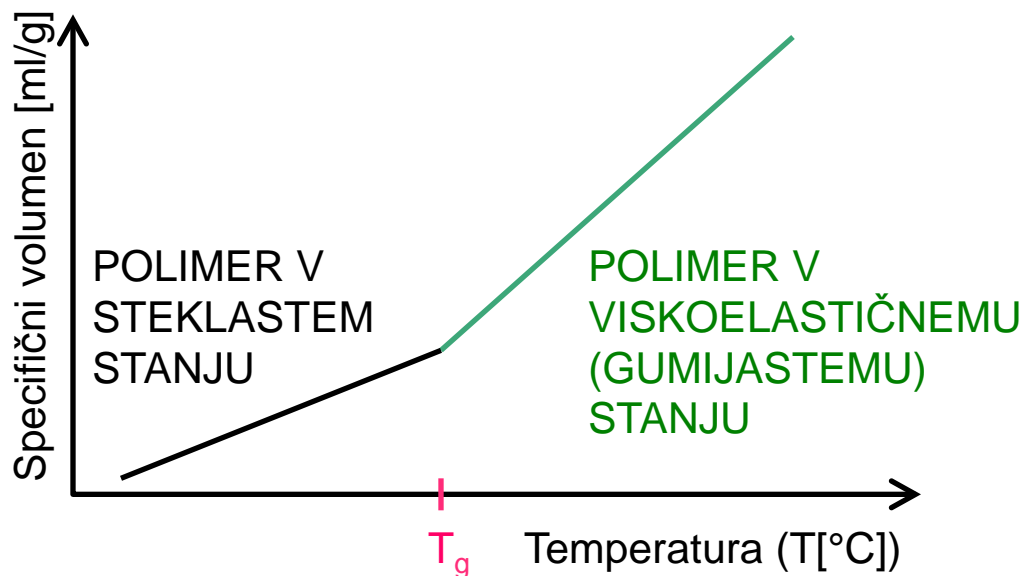
STEKLASTI PREHOD



Steklast prehod je toplotni prehod drugega reda

PREHOD V STEKLASTO STANJE
←

→
PREHOD V GUMIJASTO STANJE



- Mehanske lastnosti :
 - V gumijastem stanju se odseki makromolekul pod vplivom delovanja zunanje sile orientirajo v smeri delovanja sile. Deformacija je velika in v večji meri povratna.
 - V steklastem stanju je deformacija zaradi vpliva zunanje sile zelo majhna in skoraj v celoti povratna.
- T_g lahko določimo amorfnim in semikristaliničnim polimerom.
- T_g se določa s pomočjo dinamične mehanske analize, meritvami dielektričnosti in kalorimetrijo.

- **MEŠLJIVE ZMESI = ENOFAZNE POLIMERNE ZMESI** imajo eno T_g , ki je navadno med T_g čistih polimernih komponent, ki sestavljajo zmes. **Ena sama T_g je potrditev mešljivosti.** (Ena sama T_g ni termodinamski kriterij.)

$$\Delta C_{pb} = C_{pb}^g - C_{pb}^l$$

ΔC_{pb} je sprememba specifične toplote polimerne zmesi pri prehodu iz steklastega (g) v gumijasto (l) stanje.

- **DELNO MEŠLJIVE ZMESI = MIKROHETEROGENE POLIMERNE ZMESI** so fazno separirane. Navadno je v polimeru 1 raztopljena določena koncentracija polimera 2 in obratno, kar vpliva na T_g . **Dvokomponentna zmes ima dve T_g , ki nista enaki T_g čistih komponent.**

$$\Delta C_{pb} = \Delta C_{p12} + \Delta C_{p21}$$

ΔC_{p12} je ΔC_p faze bogate s polimerom 1 pri njeni T_g ,
 ΔC_{p21} je ΔC_p faze bogate s polimerom 2 pri njeni T_g .

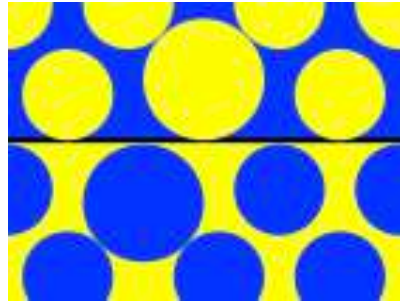
- **NEMEŠLJIVE ZMESI = MIKROHETEROGENE POLIMERNE ZMESI** so fazno separirane. Koncentracija polimera 1 v polimeru 2 in obratno je zanemarljiva in ne vpliva na T_g . **Dvokomponentna zmes ima dve T_g , ki sta enaki T_g čistih komponent.**

$$\Delta C_{pb} = w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}$$

ΔC_{p1} je ΔC_p polimera 1 pri njegovi T_g , ΔC_{p2} je ΔC_p polimera 2 pri njegovi T_g . w je masni delež v zmesi.

- **NEMEŠLJIVE ZMESI = MIKROHETEROGENE POLIMERNE ZMESI Z MEDFAZO** so fazno separirane. V zmesi so domene čistega polimera 1 in čistega polimera 2. Ma fazni meji prihaja do interakcij, kar se lahko smatra za delno pomešanje. **Dvokomponentna zmes ima dve T_g , ki sta enaki T_g čistih komponent.**

$$\Delta C_{pb} = w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2} + w_{fm} \Delta C_{pfm}$$



ΔC_{p1} je ΔC_p polimera 1 pri njegovi T_g ,
 ΔC_{p2} je ΔC_p polimera 2 pri njegovi T_g ,
 ΔC_{pfm} je ΔC_p polimera na fazni meji.
 w je masni delež.

- PRIMER: DOLOČANJE MEŠLJIVOSTI KAVČUKOV Z TM-DSC

OSNOVE

Medsebojna mešljivost kavčukov in morfologija kavčukovih zmesi vplivata na T_g in na aplikativne lastnosti gumene zmesi.

Tipično binarno kavčukovo zmes sestavljajo ločene domene dveh polimerov in fazna meja oziroma medfaza med čistimi domenami.

Zato ima zmes dveh različnih kavčukov dve temperaturi steklastega prehoda, ki sta posledici dvofazne strukture.

METODA

Masni delež posamezne komponente na fazni meji v mešanici se lahko izračuna s pomočjo poznanih vrednosti ΔC_p (sprememb specifične toplote) za temperaturna območja steklastih prehodov.

Vrednosti posameznih ΔC_p je mogoče pridobiti z vrednotenjem TM-DSC krivulj, ki predstavljajo odvisnost odvoda specifične toplote, dC_p/dT , od temperature.

Za nemešljive polimerne sisteme velja, da je totalna sprememba specifične toplote, ΔC_p , vsota ΔC_p vrednosti posameznih komponent:

$$\Delta C_p = w_{01}\Delta C_{p_{01}} + w_{02}\Delta C_{p_{02}}$$

$\Delta C_{p_{01}}$ in $\Delta C_{p_{02}}$ sta ΔC_p v območju temperature steklastega prehoda za polimer 1 in polimer 2. w_{01} in w_{02} sta masna deleža.

Zapisana zveza se lahko uporablja tudi za mešljive polimerne sisteme, če komponenti nista premešani med seboj pred TM-DSC analizo. Tako je mogoče določiti $\Delta C_{p_{01}}$ in $\Delta C_{p_{02}}$ vrednosti.

Za dvokomponentne gumene zmesi je značilna trofazna sestava, ki jo sestavljajo domene polimera 1, domene polimera 2 in tako imenovana medfaza. Spodnja enačba upošteva medfazo:

$$\Delta C_p = \Delta C_{p_1} + \Delta C_{p_2} + \Delta C_{p_i}$$

$$\Delta C_{p_1} = w_1 \Delta C_{p_{01}} \quad \Delta C_{p_2} = w_2 \Delta C_{p_{02}}$$

ΔC_{p_1} in ΔC_{p_2} sta ΔC_p pri Tg_1 in Tg_2 . ΔC_{p_i} je ΔC_p za medfazo. w_1 in w_2 sta masna deleža čistih domen polimera 1 in 2 po mešanju.

Masna deleža polimera 1 in polimera 2 v medfazi, δ_1 in δ_2 , se nato lahko izračunata iz sledečih enačb:

$$\delta_1 = w_{01} - \Delta C_{p_1} / \Delta C_{p_{01}} \quad \delta_2 = w_{02} - \Delta C_{p_2} / \Delta C_{p_{02}}$$

S TM-DSC analizo se določi:

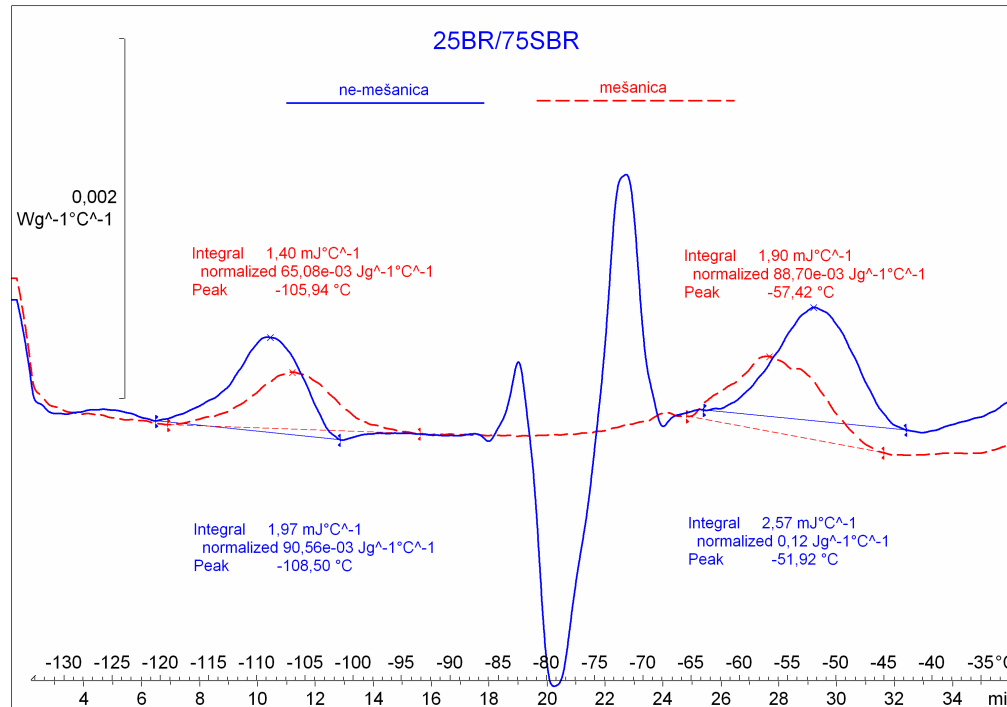
vrednosti $w_{01}\Delta C_{p01}$ in $w_{02}\Delta C_{p02}$ iz eksperimenta za t.i. ne-mešanico

ter

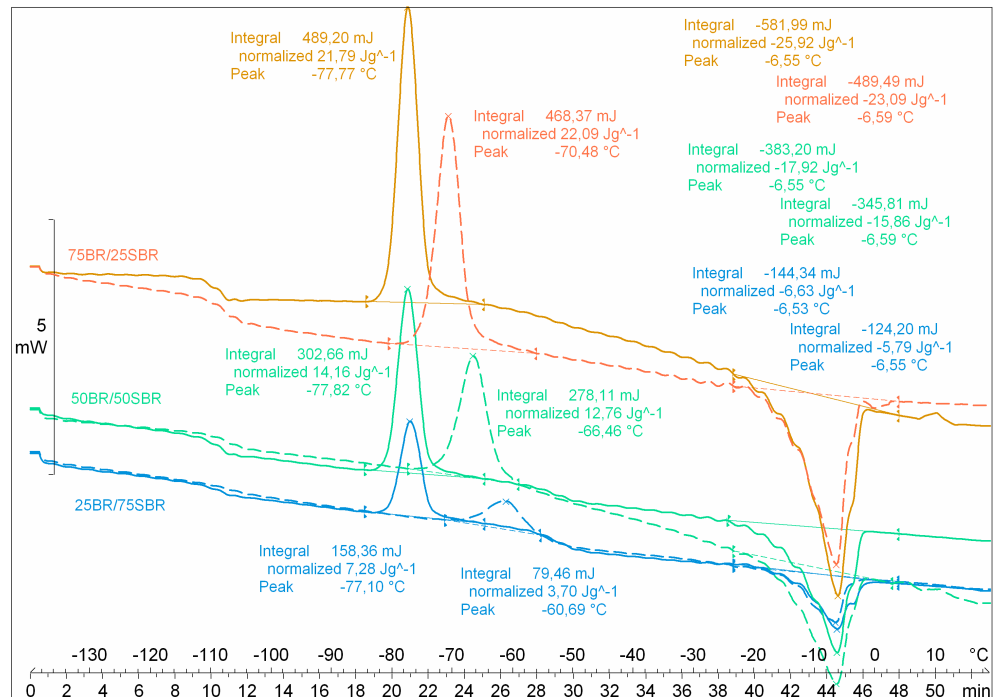
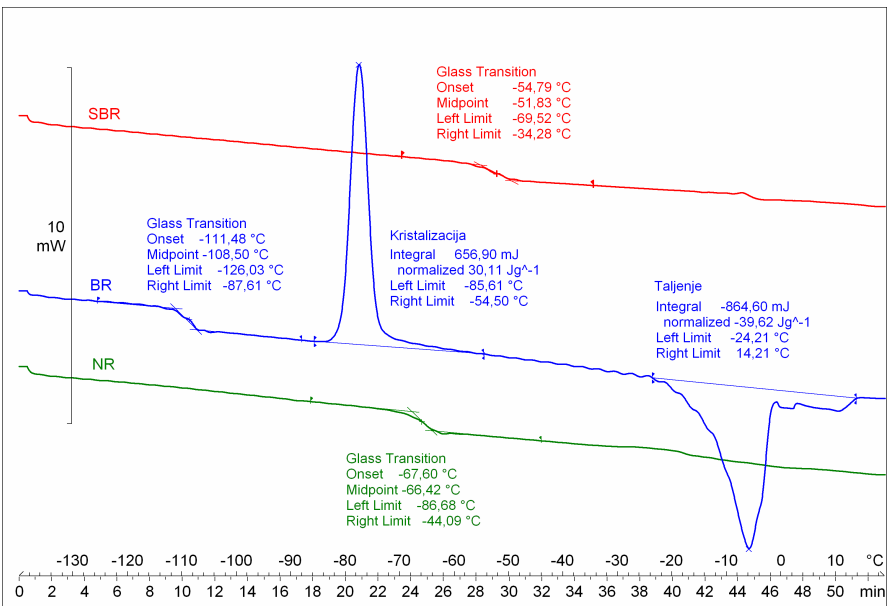
ΔC_{p1} in ΔC_{p2} iz eksperimenta za mešanico.

Vrednosti w_{01} in w_{02} so bile znane.

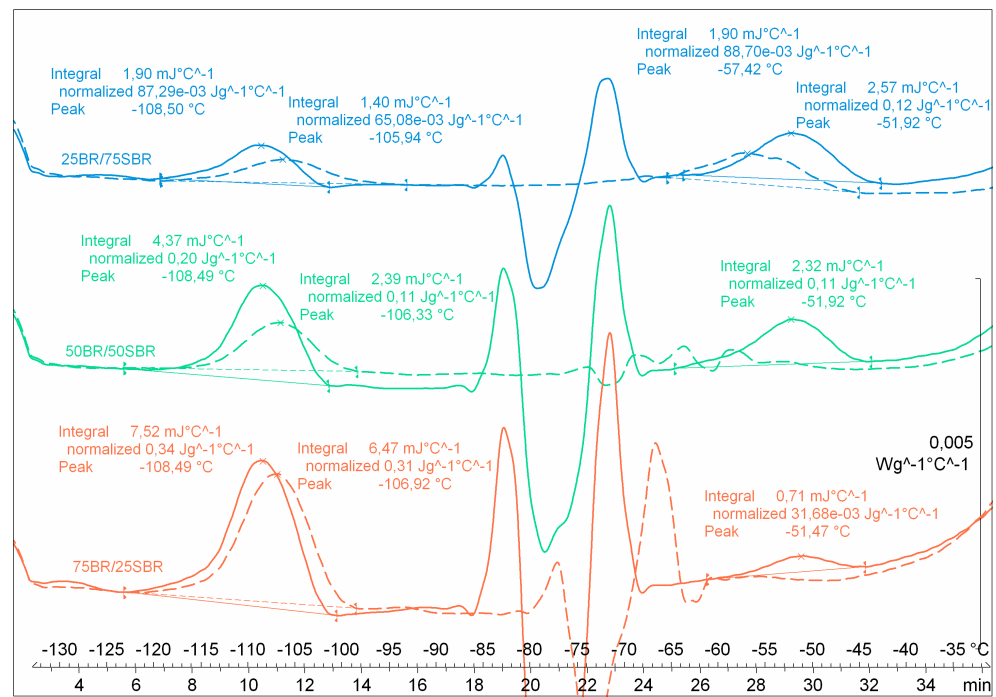
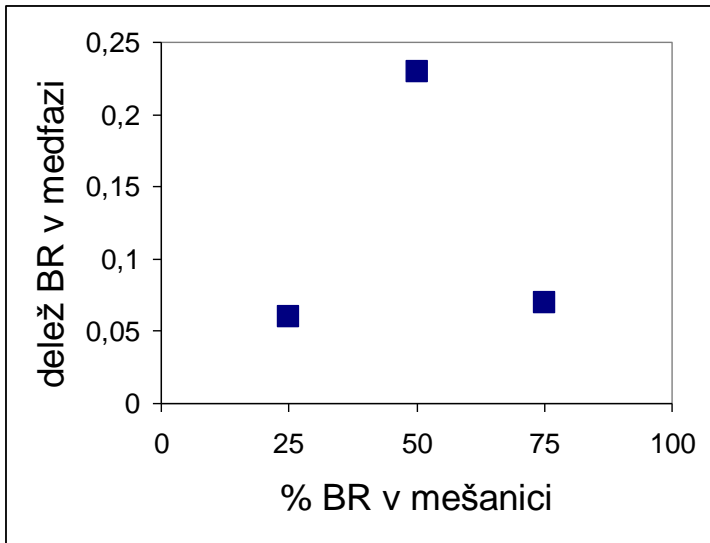
Vrednosti ΔC_{p01} , ΔC_{p02} , w_1 , w_2 , δ_1 in δ_2 se izračuna iz enačb.



MERITVE



REZULTAT:



MODELI ZA T_g MEŠLJIVIH POLIMERNIH ZMESI:

T_g mešljivih zmesi je odvisna od masnih deležev (w) oziroma volumskih deležev (ϕ) komponent ($1, 2, \dots, i$) v zmesi.

Modeli za dvokomponentne zmesi:

1. $T_{gb} = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2}$ ali $T_{gb} = \phi_1 T_{g1} + \phi_2 T_{g2}$

2. $\ln T_{gb} = w_1 \ln T_{g1} + w_2 \ln T_{g2}$ ali $\ln T_{gb} = \phi_1 \ln T_{g1} + \phi_2 \ln T_{g2}$

3. Fox-ova enačba: $\frac{1}{T_{gb}} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$

4. Gordon-Taylorjeva enačba: $T_{gb} = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$ $k = \frac{\alpha_{l2} - \alpha_{g2}}{\alpha_{l1} - \alpha_{g1}}$

T_{gb} je T_g mešljive zmesi, T_{g1} je T_g polimera 1 in T_{g2} je T_g polimera 2. k je razmerje razlik termičnih ekspanzijskih koeficientov (α) med gumenim (l) in steklastim (g) stanjem za polimer 2 in 1.

4. Kelly-Bueche enačba:

$$T_{gb} = \frac{\phi_1 T_{g1} + k\phi_2 T_{g2}}{\phi_1 + k\phi_2}$$

$$k = \frac{\alpha_{l2} - \alpha_{g2}}{\alpha_{l1} - \alpha_{g1}}$$

5. Couchman enačba:

$$\ln T_{gb} = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}}$$

$$\Delta C_{pi} = C_{pi}^g - C_{pi}^l$$

C_p je specifična toplota. ΔC_{pi} je sprememba specifične toplote pri prehodu iz steklastega v gumijasto stanje za komponento i .

6. Variacija Couchman enačba ob predpostavki $T_{gi} \Delta C_{pi} = \text{konst.}$

$$\frac{\ln T_{gb}}{T_{gb}} = \frac{w_1 \ln T_{g1}}{T_{g1}} + \frac{w_2 \ln T_{g2}}{T_{g2}}$$

7. V primeru močnih interakcij med polimeroma 1 in 2 je T_{gb} višja od tiste, ki jo napovedujejo zveze 1-6. Zvezi 1 in 3 lahko za primer močnih interakcij zapišemo z uporabo interakcijskega člena, v katerem je q parameter:

$$T_{gb} = w_1 T_{g1} + w_2 T_{g2} + qw_1 w_2$$

$$T_{gb} = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + kw_2} + qw_1 w_2$$

- PRIMERI: DOLOČANJE T_g MEŠLJIVIH POLIMERNIH MEŠANIC Z DSC, DMA in DIELEKTRIČNO KARAKTERIZACIJO

OSNOVE

DSC analiza daje spremembo toplotnega toka dovedenega vzorcu, ki je posledica spremembe specifične toplote materiala v odvisnosti od temperature.

DMA analiza daje kompleksni modul (M^*), modul akumulacije (M' , elastični modul), modul izgub (M'' , viskozni modul) in faktor izgub ($\tan \delta$), v odvisnosti od temperature in frekvence.

Dielektrična relaksacijska spektroskopija meri dipolni odziv polimerov v električnem polju. Daje kompleksno dielektrično konstanto (ϵ^*), dielektrično konstanto (ϵ' , podobno obnašanje kot J' oziroma $1/M'$), izgubo dielektričnosti (ϵ'' , kot M'') in faktor dielektričnih izgub ($\tan \delta$) v odvisnosti od temperature in frekvence.

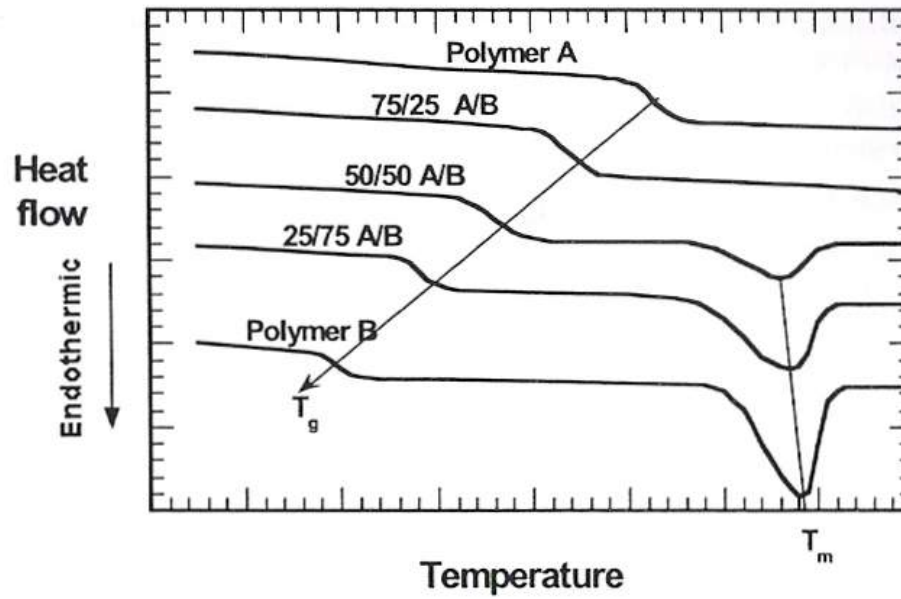


Figure 5.9: Generalized differential scanning calorimetry data for a miscible blend of an amorphous polymer with a crystalline polymer

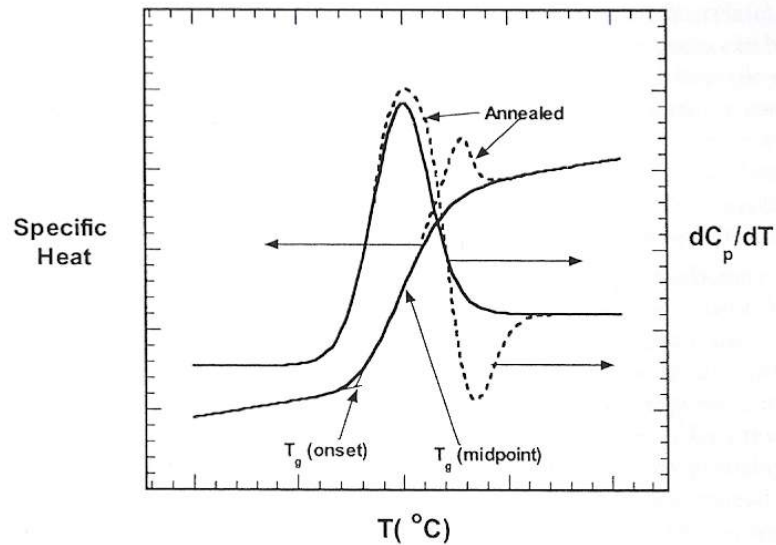


Figure 5.10: Generalized differential scanning calorimeter data for a polymer (or blend) in the region of the glass transition temperature

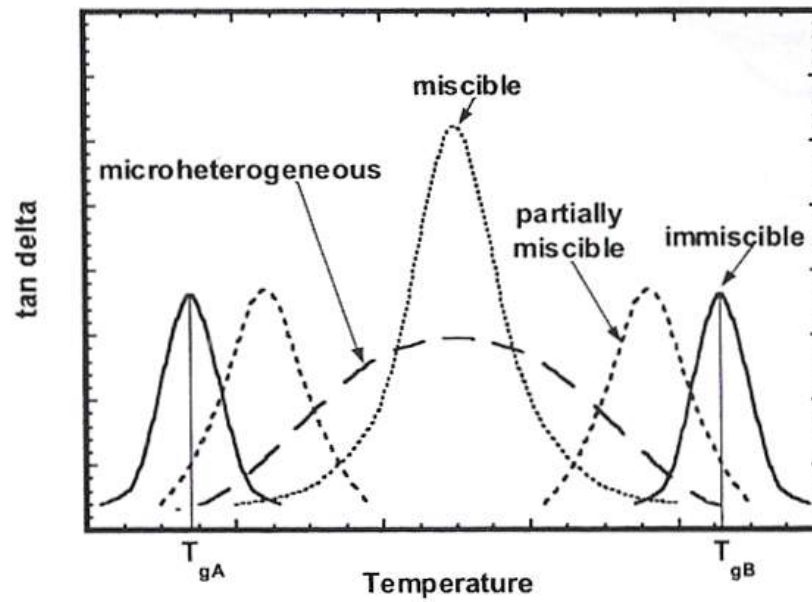


Figure 5.4: Generalized $\tan \delta$ -temperature behavior for various types of polymer blends

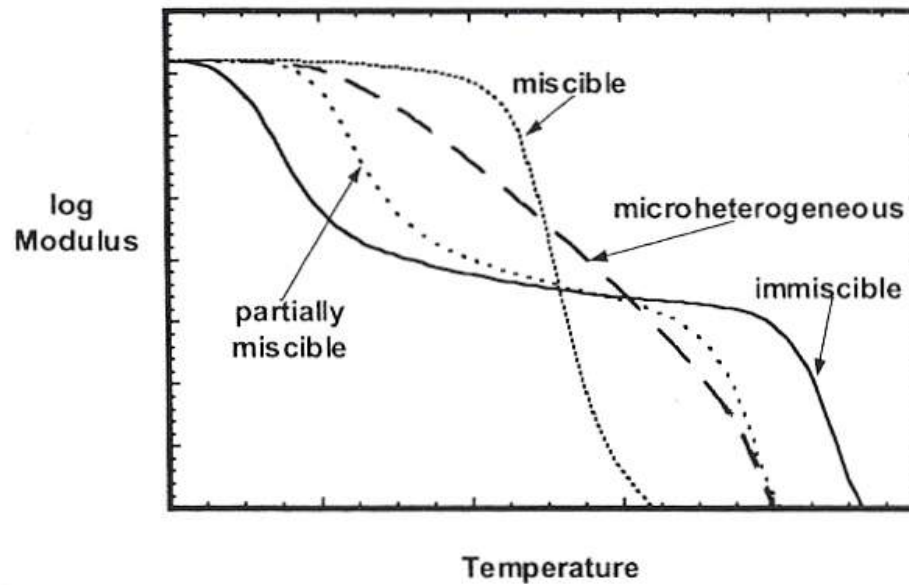


Figure 5.5: Generalized modulus-temperature behavior for various types of polymer blends

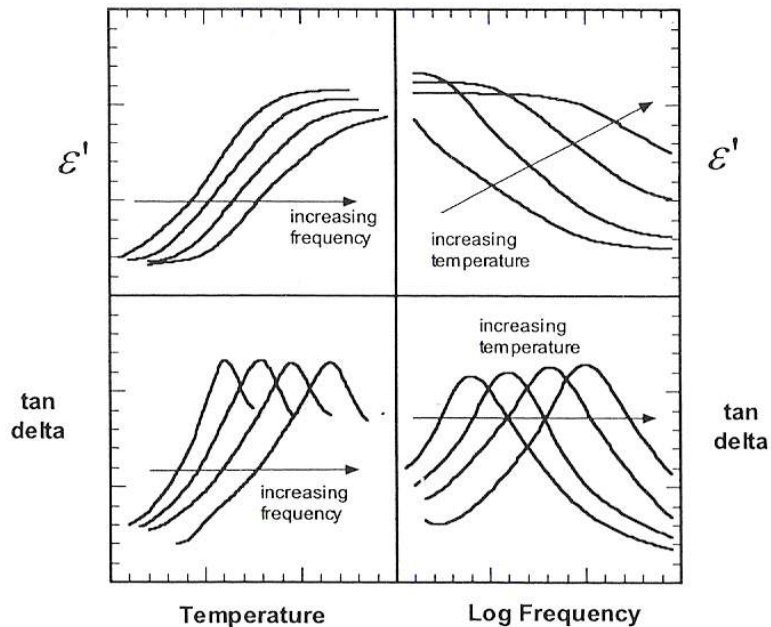


Figure 5.13: Generalized data for the dielectric constant (ϵ') and the dissipation factor ($\tan \delta$) for a single phase polymer as a function of temperature and frequency

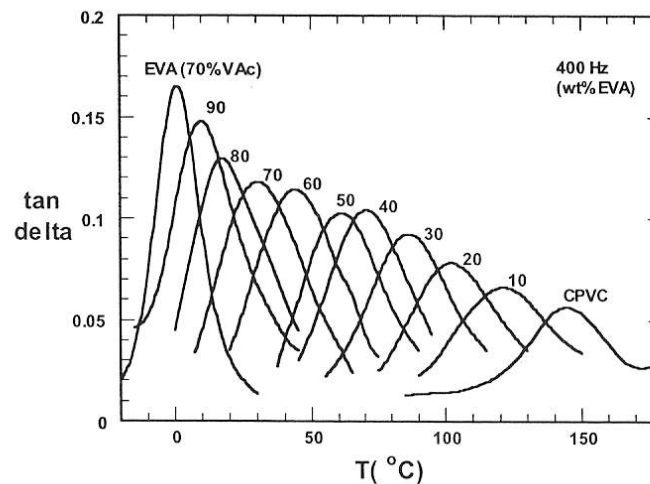


Figure 5.14: $\tan \delta$ data for EVA/CPVC blends (blend compositions in 10 wt% increments) (reproduced (replotted) from: Angeli, S. R. and Runt, J., in *Contemporary Topics in Polymer Science, Vol. 6: Multiphase Macromolecular Systems*, Culbertson, B. M. (Ed.) (1989) Plenum Press, New York, p. 289, with kind permission of Springer Science and Business Media)

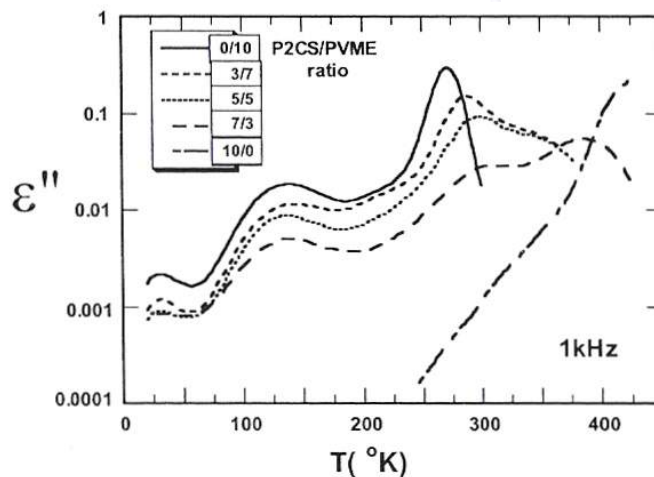


Figure 5.15: Dielectric loss (ϵ'') data for poly(2-chlorostyrene)/poly(vinyl methyl ether) blends (reproduced (replotted) from: Urakawa, O., Fuse, Y., Hori, H., Tran-Cong, Q. and Yano, O., *Polym.* (2001), 42, p. 765, with permission from Elsevier)

POGOSTI NAČINI PRIPRAVE POLIMERIH ZMESI:

- **V raztopini.** Polimer 1 in polimer 2 raztopimo v topilu in nato izparimo topilo. Temperatura izparevanja mora biti višja od T_g polimerov.
- **V praškastem stanju.** Prah polimera 1 in polimera 2 zmešamo.
 - Če sta polimera nemešljiva, bo imela zmes ločene domene 1 in 2, velikosti delcev prahu.
 - Če sta polimera mešljiva, je smiselno zmes segreti nad T_g polimerov, da poteče difuzija.
- **V Talini.** Polimer 1 in polimer 2 stalimo in premešamo na Brabender mikserju ali ekstruderju.
- **Med polimerizacijo.** Sinteza polimera 1 v prisotnosti polimera 2 ali sočasna sinteza polimera 1 in 2.
- **V emulziji.** Mešanje emulzij polimera 1 in 2.

Primer sinteze AC/PU hibridnih emulzij za premaze

- AC/PU hibridne emulzije Imajo kombinirane lastnosti poliuretanskih disperzij in akrilatnih emulzij.
- Uporabljajo se predvsem kot nadomestilo poliuretanskih disperzij pri pripravi visoko-kvalitetnih premazov za različne podlage.
- **Emulzijska polimerizacija akrilatnih monomerov (AC) v poliuretanski (PU) disperziji** je eden izmed načinov priprave akrilatno poliuretanskih hibridnih emulzij. PU delci služijo kot kali oz. polimerni emulgator.

Postopek:

1. Sinteza poliuretanske disperzije
2. Emulzijska polimerizacija akrilatnih monomerov v prisotnosti poliuretanskih delcev

AC-PU fizikalne mešanice

- **Sestavine:** AC emulzija in PU disperzija
- **Priprava:** Mešanje AC emulzije (AC polimerni delci v vodi) in PU disperzije (PU delci v vodi)
- V emulziji so **AC in PU nanometrski polimerni delci**

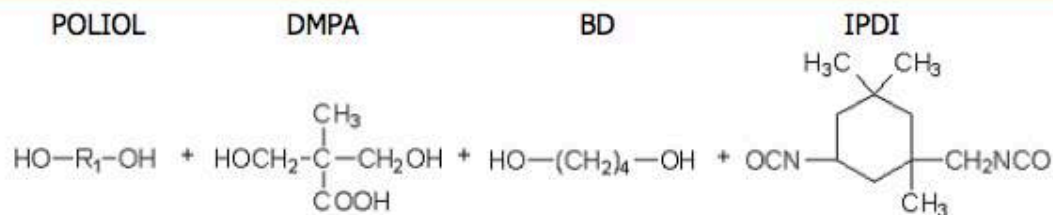


AC-PU hibridne emulzije

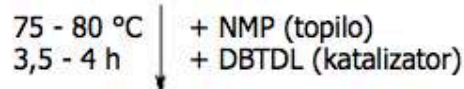
- **Sestavine:** PU disperzija, AC monomeri, iniciator, pufer, voda, (anionski emulhikator).
- **Sinteza:** Emulzijska polimerizacija AC monomerov v prisotnosti PU delcev, ki služijo kot kali oziroma delujejo kot polimerni emulgator. (Ker je gibljivost PU verig omejena, se navadno z namenom stabilizacije delcev uporablja še anionski emulgator). Mogoča je šaržna in polšaržna sinteza.
- Dobljeni nanodelci so “**core-shell**” **AC-PU delci s PU lupino in AC jedrom.**



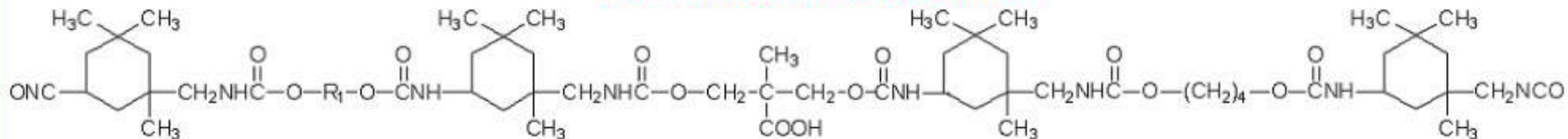
- Primarne vezi med AC in PU komponento so prisotne, če PU veriga vsebuje dvojne C=C vezi, ki sodelujejo v verižni polimerizaciji.
- Hibridi imajo boljše aplikativne lastnosti kot fizikalne mešanice. So veziva za visoko kvalitetne premazi na vodni osnovi.



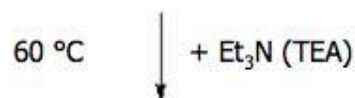
1.1. sinteza PU prepolimera (ionomera)



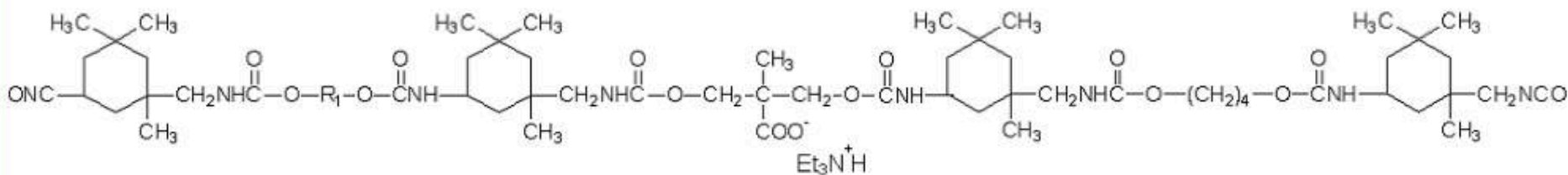
NCO-terminiran PU prepolimer



1.2. nevtralizacija PU prepolimera



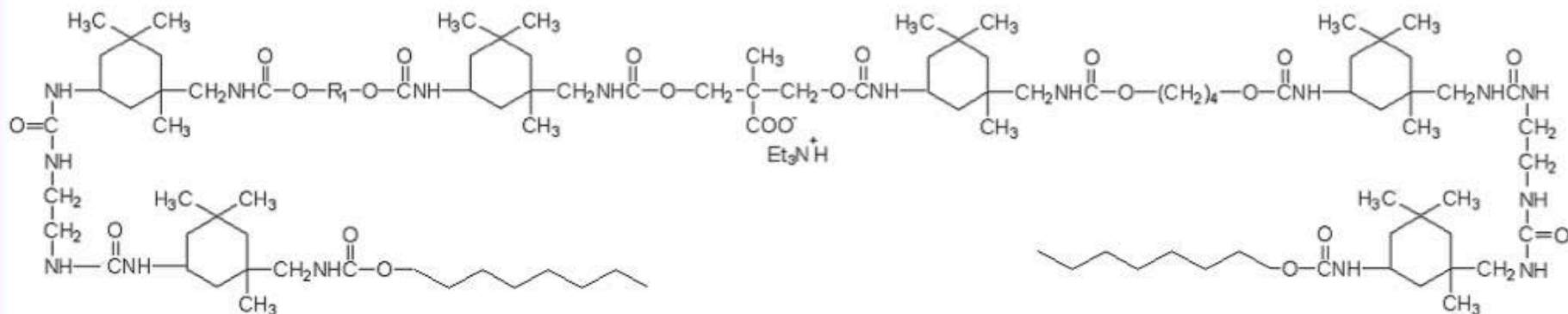
Nevtraliziran NCO-terminiran PU prepolimer



1.3. dispergiranje prepolimera v vodi in podaljševanje verig

+ H₂N-CH₂-CH₂-NH₂ (EDA)
+ VODA

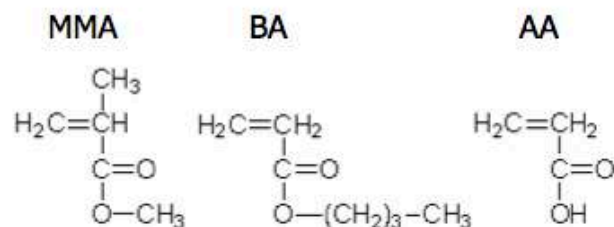
PU disperzija



2. emulzijska polimerizacija akrilatnih monomerov v prisotnosti PU disperzije

MMA, BA, AA
emulgator (SDS), voda
iniciator (KPS), pufer

70 °C



Poliuretanske in poliakrilatne verige v hibridnih delcih

