



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE



Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku
tehnologiju

POLIMERNE MJEŠAVINE

Skripta

Tekst skripte *Polimerne mješavine* slijedi program i predavanja iz predmeta Polimerne mješavine na diplomskom studiju Kemija i inženjerstvo materijala Fakulteta kemijskog inženjerstava i tehnologije i namjenjen je studentima 1. i 2. godine studija.

Zagreb, 2012.

Autorica: Dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, izv.prof.

1. Uvod u polimerne mješavine.....	1
1.1. Povijesni pregled industrijskog razvoja polimernih mješavina.....	1
1.1.1 Terminologija.....	1
1.1.2 Razvoj komercijalnih kompozita i mješavina.....	3
2. Razlog za miješanje polimera i postupci miješanja.....	5
2.1 Ekonomičnost miješanja.....	5
2.2 Razlozi miješanja.....	6
2.3. Postupci miješanja.....	7
2.3.1 Mehaničko miješanje.....	8
2.3.1.1. Ekstruzija.....	8
2.3.1.2. Umiješavanje u Brabender gnjetilici.....	10
2.3.2. Miješanje u otopini.....	11
2.3.3 Polimerizacija.....	11
2.3.4. Reaktivno miješanje.....	11
2.4 Postupci prešanja polimernih mješavina.....	12
2.4.1 Prešanje u kalupu	12
2.4.2 Injekcijsko prešanje	12
3. Određivanje mješljivosti polimer/polimer.....	13
3.1. Mješljivost i fazna ravnoteža.....	13
3.2. Mješljivost polimernih sustava.....	18
3.2.1 Parametri koji utječu na promjenu staklišta.....	20
3.2.1.1 Pokretljivost lanca.....	20
3.2.1.2 Interakcije lanca.....	20
3.3 Određivanje staklišta.....	21
4. Tipovi polimernih mješavina.....	26
4.1 Mješljive mješavine.....	26
4.2 Nemješljivi i djelomično mješljivi polimerni sustavi.....	26
4.3 Djelomično kristalni sustavi	27
4.4.Kinetika kristalizacije.....	31
4.4.1. Izotermna kinetika kristalizacije	31
4.4.2. Neizotermna kinetika kristalizacije.....	32
4.4.3. Energija aktivacije kod procesa kristalizacije.....	34
5.KOMPATIBILIZACIJA.....	35

5.1. Dodatak kopolimera (nereaktivna kopatibilizacija).....	35
5.2. Dodatak reaktivnih polimera (reaktivna kompatibilizacija).....	36
5.3. Kompatibilizacija polimernih mješavina dodatkom mineralnog punila.....	37
5.3.1.Modifikacija površine punila.....	41
6. POLIOLEFINSKE MJEŠAVINE.....	43
6.1. Komercijalno važne polimerne mješavine.....	45
6.1.1. Polistiren visoke žilavosti (PS-HI)	45
6.1.2. Akrilonitril/butadien/ stiren (ABS) polimer	46
6.1.3. Poli (2,6 dimetil-1,4 fenilen oksid/ Polistiren visoke žilavosti (PPO/HIPS)	46
6.1.4. Polipropilen (PP) /Kaučuk	47
6.1.5. Mješavine polikarbonata (PC)	48
6.1.6. Polivinil klorid (PVC)/Kaučuk	49
6.1.7. Mješavine poliamid (PA)/Kaučuk	50
VJEŽBA 1	54
Priprava polimernih mješavina umješavanjem u ekstruderu	
VJEŽBA 2.....	55
Priprava uzoraka elastomer/plastomer prešanjem	
VJEŽBA 3.....	56
Karakterizacija mješavina tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)	
VJEŽBA 4.....	57
Karakterizacija mješavina tehnikom dinamičko mehaničke analize (DMA)	
VJEŽBA 5.....	58
Termogravimetrijska analiza (TGA)	
POPIS SIMBOLA.....	59
LITERATURA.....	60

1. UVOD U POLIMERNE MJEŠAVINE

1.1 Povijesni pregled industrijskog razvoja polimernih mješavina

Široku uporabu polimernih materijala u svakodnevnom životu omogućuju njihova dobra mehanička i toplinska svojstva, lagani su, lako se prerađuju i oblikuju.

U protekla tri desetljeća došlo je do velikog napretka na području istraživanja polimernih mješavina. Polimerne mješavine dobivaju se miješanjem više komponeneta u cilju pripreme novih materijala što je jeftiniji i kraći način u odnosu na sintezu novih polimera.

Prva saznanja o polimernim mješavinama sežu u davnu 1846. godinu kada je Thomas Hancock objavio prvi patent za polimernu mješavinu prirodne gume (cis-1,4-poliizopren) i gutaperke (trans-1,4- poliizopren). Nakon toga slijedi nagli razvoj komercijalnih polimernih smjesa (legura) (alloys) i mješavina (blends) tijekom 80-tih godina.

1987. godine oko 60-70% poliolefina (PO) i 23% drugih polimera prodano je u obliku mješavina. Tijekom kasnijih 80-tih godišnja stopa rasta polimernih smjesa i mješavina iznosi 9-11% , a godišnja stopa rasta inženjerskih mješavina iznosi 13-17%.

Uporaba polimera kao kompozita i plastike s dodacima (filled plastics) iznosi približno 29%, dok je uporaba nemodificirane čiste smole smanjena na manje od 50%.

Slijedi razvoj kompleksnih višekomponentnih/višefaznih mješavina, pjena i ojačanih polimernih smjesa i mješavina.

1.1.1 Terminologija

U nastavku teksta koristiti će se slijedeća terminologija:

Polimer - polimerni materijal ili smola s linearnom, razgranatom ili umreženom strukturom.

Kopolimer - polimerni materijali sintetizirani iz više od jednog monomera koji mogu biti sastavljeni od: jedne kontinuirane faze/matrice i jedne ili više dispergirane faze (punilo, omekšavalo) ili jedne ili više kontinuiranih faza unutar kojih se nalazi jedna ili više dispergirana faza. S obzirom na veličinu čestica dijele se na mikrokompozite (veličina čestica od 10^{-8} do 10^{-6} m) i makrokompozite (veličina čestica $>10^{-6}$ m).

Inženjerski polimeri (IP)- preradljivi polimerni materijali koji posjeduju dobra svojstva

Polimerne mješavine -mješavina dva ili više polimera ili kopolimera

Homogene polimerne mješavine- mješavina frakcija uske raspodjele molekulnih masa istog polimera

Mješljive polimerne mješavine- mješavine homogene na molekularnoj razini, odnosno u termodinamskom smislu negativna energija miješanja

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m \leq 0 \quad (1)$$

i pozitivna vrijednost druge derivacije koncentracije

$$\partial^2 \Delta G_m / \partial \phi^2 > 0 \quad (2)$$

gdje je: ΔG_m - slobodna energija miješanja

ΔH_m - toplinu miješanja

ϕ - volumni udio polimera

Nemješljive polimerne mješavine- fazno odjeljenje mješavine

$$\Delta G_m \approx \Delta H_m \geq 0 \quad (3)$$

Kompatibilne polimerne mješavine- komercijalno “atraktivne” homogene polimerne mješavine s poboljšanim uporabnim svojstvima

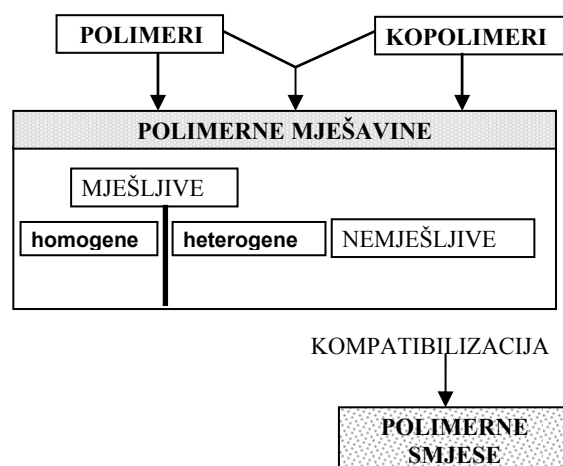
Polimerne smjese (legure)- nemješljive, kompatibilizirane polimerne mješavine (modificirani međusloj)

Polimerne smjese (polymer alloys, PA) predstavljaju posebnu skupinu polimernih mješavina. Polimerne smjese mogu se podijeliti u dvije skupine: a) one kod kojih se kompatibilizacijom postiže vrlo fina disperzija (obično mikronska) i b) one kod kojih je dodan odgovarajući kompatibilizator u cilju dobivanja smjesa pod a).

Na slici 1 prikazan je međusobni odnos između mješavina i smjesa (alloys).

Kompatibilizacija – postupak modifikacije svojstava na međusloju nemješljivih polimernih mješavina, kao rezultat dobije se smanjenje koeficijenta graničnog sloja (napetosti) što dovodi do poboljšanje interakcija između faza u krutom stanju

Međufaza- treća faza u binarnim polimernim mješavinama



Slika 1 .Odnos između mješavina i smjesa.

1.1.2 Razvoj komercijalnih kompozita i mješavina

Originalnu ideju da se miješanjem dobiju materijali s poboljšanim svojstvima dao je Thomas Hancock, u svojim istraživanjima miješao je prirodnu gumu s gutaperkom i dobio mješavinu koja je našla primjenu u proizvodnji voodootporne odjeće. Polivinil klorid (PVC) je sintetiziran 1872. godine, ali postaje komercijalni materijal 1927. godine, PVC/NBR mješavina je prva komercijalna termoplastična mješavina. 1960 –te godine proizvedena je miješljiva mješavina polistirena (PS) i poli-2,6-dimetil-1,4-feniletera (PPE) PS/PPE.

Borg Warner je 1969.godine komercijalizirao ABS/PVC mješavine dobrih primjenskih svojstava. DuPont 1975. godine uvodi nove poliamide (PA) visoke žilavosti s poboljšanim svojstvima na udar (impact). Do razvoja PC/TPE (termoplastični esteri) mješavina dolazi 1979.godine.

U periodu od 1981.-1984. godine objavljeno je 597 patenata za polibutilentereftalat (PBT) mješavine, 468 patenata za polietilentereftalat (PET), 431 za mješavine s poliamidom-6,6, 390 za polikarbonat (PC), 360 polifenil eter (PPE) i 242 za polioksimetilen (POM).

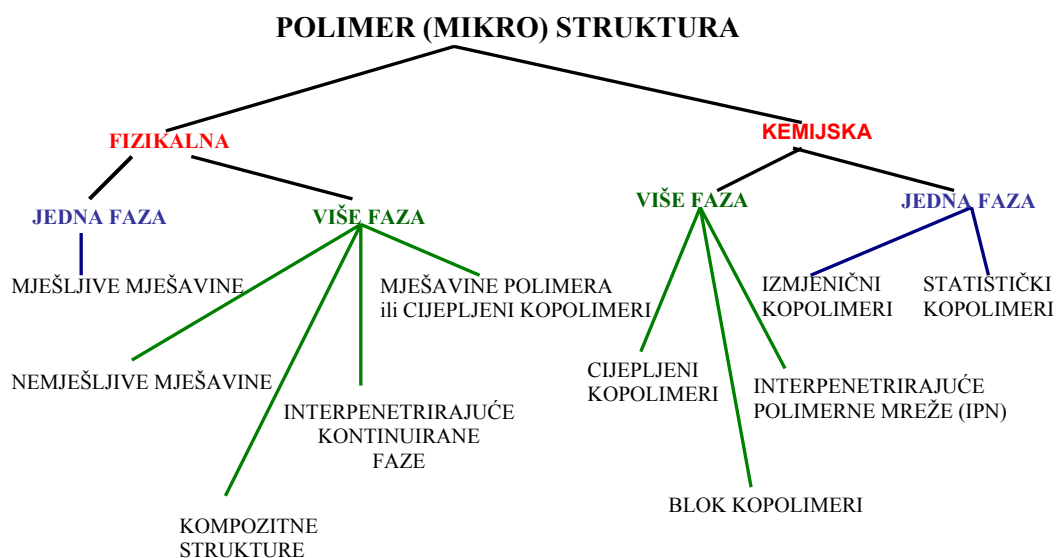
U tablici 1 dat je prikaz razvoja komercijalnih termoplastičnih polimera po godinama.

Tablica 1. Razvoja komercijalnih termoplastičnih polimera.

Godina	Oznaka	Polimer	Proizvođač
1927	PVC	Polivinilklorid	B.F.Goodrich
1929	GRS/SBR	Stiren-butadienska guma	I.G.Farben
1930	PS	Polistiren	I.G.Farben/Dow
1936	PMMA	Polimetilmetakrilat	Rohm and Haas
1936	PA-6,6	Poliamid	DuPont
1939	LDPE	Polietilen niske gustoće	ICI
1943	PDMS	Polidimetilsiloksan	Dow Corning
1946	PTFE	politetrafluoroetilen	DuPont
1948	ABS	Akilonitril-butadien-stiren kopolimer	Rohm and Haas/
1954	PU	Poliuretan	Bayer/ DuPont
1954	HDPE	Polietilen visoke gustoće	Hoechst
1954	PET	Polietilentereftalat	ICI
1956	PA-6	Poliamid-6	Allied
1957	i-PP	i-polipropilen	Philips Petrol.
1958	PC	Polikarbonat	GEC/Bayer
1958	SMM	Polistirenkometilmetakrilat	Rohm and Haas
1958	POM	Polioksimetilen	DuPont
1959	LLDPE	Linearni polietilen niske gustoće	DuPont-Canada
1960	Aramid	Aromatski poliamid	DuPont
1962	Phenoxy	Polihidroksieter	Union Carbide
1963	PI	Poliimid	DuPont
1964	PI	Ionomer	DuPont
1965	PPE	Polifenileneter	GEC
1965	P4MP	Poli-4-metil penten-1	ICI
1965	SBS	Polistirenbutadien	Shell
1965	PAI	Poliamid-imid	Amoco
1965	PSO	Polisulfon	UnionCarbide/3M
1969	PSO	Amorfni, aromatski poliamid	Dynamit Nobel
1969	PBT	Polibutileneterftalat	Celanese
1972	PPS	Polifenilensulfid	Philips Petrol.
1978	PES	polietersulfon	ICI
1978	PEEK	Polietereterketon	ICI
1982	PEI	Polieterimid	GEC
1985	PAE	Poliarileter	Union Carbide
1986	APEC	Aromatskipoliester karbonat	Bayer
1987	PPMB	Poly-p-metilenbenzoat	Amoco
1987	PA-4,6	Poliamid-4,6	DSM

2. RAZLOG ZA MIJEŠANJE POLIMERA I POSTUPCI Miješanjem dvaju ili više polimera nastaju polimerne mješavine poboljšanih kemijskih i fizikalnih svojstava. Općenito su svojstva polimernih mješavina kontrolirana svojstvima komponenata, tj. morfologijom mješavina i međudjelovanjima komponenata u mješavinama.

Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih komponenata. Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima, dok mješljivi parovi polimera tvore homogene mješavine. Čak i djelomična mješljivost može dovesti do poboljšanja svojstava. Kod preradbe polimera svojstva polimernih mješavina kontrolirana su primarno mikrostrukturom sustava (slika 2). Kako bi se ocijenio utjecaj različitih preradbenih parametara važno je odrediti mikrostrukturu.



Slika 2. Mikrostruktura sustava.

2.1 Ekonomičnost miješanja

Cijena polimernih mješavina ovisi o cijeni osnovnih polimernih komponenata i međupovršinskih modifikatora, može se izračunati preko izraza:

$$C = w_1 C_1 + w_2 C_2 + w_3 C_3 + K \quad (4)$$

gdje su w_i i C_i maseni udio i cijena po kilogramu komponente i , K predstavlja cijenu postupka umiješavanja po kilogramu mješavine.

2.2 Razlozi miješanja

Najčešće je glavni razlog za razvoj novih polimernih mješavina poboljšanje mehaničkih svojstava materijala.

Ostali osnovni razlozi za miješanje, kompaundiranje i ojačavanje dvaju ili više polimera uključuju:

1. poboljšanje svojstava dodatkom jeftinijeg polimera
2. razvoj materijala željenih svojstava
3. poboljšanje fizikalnih i mehaničkih svojstava mješavina čineći ih boljim u odnosu na pojedine polimere u mješavini
4. dobivanje visoko kvalitetnih mješavina iz polimera sa sinergističkim međudjelovanjem
5. prilagodba svojstva mješavine traženjima kupca
6. industrijsko recikliranje

Kriteriji za pripravu polimernih mješavina

- Definirati željena fizikalna/kemijska svojstva
- Selektirati komponente za dobivanje mješavina odgovarajućih željenih svojstava
- Odrediti prednosti / nedostatke (tablica 2)
- Odrediti mješljivost i/ili metode kompatibilizacije
- Ispitati ekonomičnost (cijena, kompatibilizacija, kompaundiranje) i utjecaj na trajnost oblikovanje i održavanje
- Definirati idealnu morfologiju
- Selektirati reološka svojstva (molekulnu masu, parametre umiješavanja) udio komponenata, količinu kompatibilizatora, tip deformacije i njena intenzivnost
- Odrediti metodu stabilizacije morfologije (kontrolirana brzina hlađenja, kristalizacija, kemijske reakcije, zračenje)
- Selektirati optimalne metode

Tablica 2. Prednosti i nedostaci nekih inženjerskih polimera.

Polimer	Prednosti	Nedostaci
1.Poliamid ,PA	Preradljivost,savojna žilavost,kristalnost	Apsorpcija vode
2.Polikarbonat ,PC	Žilavost pri niskim temperaturama, temperatura postojanosti oblika	Osjetljivost na naprezanje
3.polioksimetilen,POM	Rastezna čvrstoća ,moduli	Osjetljivost na naprezanje, savojna žilavost
4.polifenilen eter,PPE	Temperatura postojanosti oblika, krutost,postojanost na gorenje	Preradljivost, savojna žilavost
5.Termoplastični poliesteri,PET,PBT	Postojanost na otapala i kemikalije	Skupljanje, žilavost pri niskim temperaturama
6.Polistiren visoke žilavosti, HIPS	Preradljivost, savojna žilavost	temperatura postojanosti oblika
7.Akilonitril-butadien-stiren kopolimer, ABS	Savojna žilavost,preradljivost,postojanost na atmosferilije	temperatura postojanosti oblika

2.3. Postupci miješanja

Kod postupka miješanja dolazi do prijenosa polimernih lanaca nastalih na međupovršini polimer-polimer u cilju dobivanja homogene mješavine. Postignuta razina homogenosti ovisi o prirodi komponenata koje se miješaju kao i o načinu miješanja.

Priprava polimernih mješavina može se postići : mehaničkim miješanjem, otapanjem u pogodnom otapalu (dobivanje filma,sušenje), polimerizacijom i reaktivnim miješanjem. S ekonomskog gledišta najprimjenjivije je mehaničko miješanje. Važno je da je veličina dispergirane faze optimalna u odnosu na konačnu primjenu mješavine. Pri preradbi polimernih mješavina dolazi do promjene u nadmolekulnoj strukturi mješavina.

Te promjene mogu se podijeliti u tri glavne skupine:

1. strukturne promjene koje nastaju uslijed orijentacije, na koje se dalje može utjecati toplinskom obradom taline
2. strukturne promjene zbog nastajanja fibrilnih i/ili lamelnih oblika
3. preraspodjela komponenata mješavina zbog smičnog toka. Ovakav tip strukturne promjene dovodi do poteškoća pri oblikovanju mješavina prešanjem.

Ove promjene često djeluju paralelno i mogu dovesti do smanjenja raspodjele molekularnih masa mješavine i stvaranju razgranate strukture.

2.3.1 Mehaničko miješanje

Mehaničko miješanje obično daje loše dispergirane mješavine. Svojstva mješavina su jako ovisna o brzini i temperaturi miješanja. Homogena mješavina može se postići tek nakon faze taljenja u procesu.

2.3.1.1. Ekstruzija

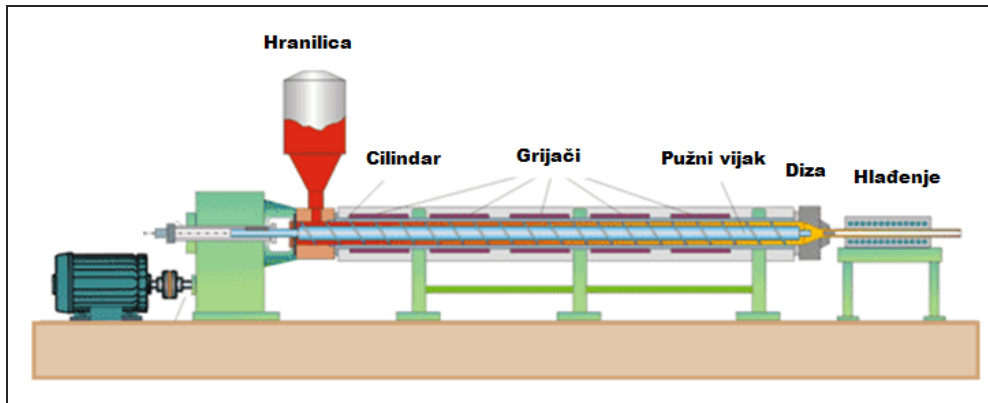
Jedan od načina pripreme polimernih mješavina je ekstruzija, koja obuhvaća preradbu materijala u taljevini procesiranjem u ekstruderu. Pokazalo se da se poliolefini dobro prerađuju postupkom ekstruzije zbog njihove dobre preradljivosti, niske cijene koštanja kao i velike komercijalne primjene. Prednosti preradbe poliolefilnih polimera primjenom ekstruzije su:

- preradba bez uporabe otapala
- kratko vrijeme procesiranja
- kontinuirani proces
- relativno mali troškovi preradbe

Neki od nedostataka postupka ekstruzije vezani su uz:

- potrebu za postizanjem što veće miješljivosti između komponenata u sustavu
- visoku temperaturu potrebnu za postizanje polimerne taljevine
- moguća razgradnja polimera ili pucanje lanaca, koji se mogu javiti tijekom procesa preradbe

Umješavanje u ekstruderu je kontinuirani proces, kod kojeg se materijal zagrijava, tali, te se pomoću pužnog vijka umiješava i transportira do dize kroz koju se istiskuje ekstrudat (slika 3).



Slika 3. Shematski prikaz ekstrudera.

Pužni vijak najvažniji je dio ekstrudera, a smješten je unutar cilindra, opskrbljen grijačima i kanalima za hlađenje, što omogućava uspostavu željene temperature preradbe. Na jednom kraju ekstrudera smještena je hranilica, koja služi za doziranje materijala, a na drugom kraju se nalazi diza kroz koju se istiskuje rastaljena masa, te se potom materijal hladi. Zadaća pužnog vijka je slijedeća:

- ✓ transport granula ili praha kroz cilindar s odgovarajućim zonama zagrijavanja
- ✓ umiješavanje i homogenizaciju rastaljene smjese
- ✓ usmjeravanje taljevine prema dizi i istiskivanje kroz dizu uz odgovarajući pritisak

Pri ekstrudiranju polimera treba uzeti u obzir vrstu polimera, veličinu granula, omjer kompresije, ponašanje pri taljenju, mogućnost razgradnje itd.

Osim jednopužnog ekstrudera upotrebljava se dvopužni ekstruder. Dva paralelna pužna vijka rotiraju u cilindru u istom ili suprotnom smjeru. Mehanizam transporta je kompliciraniji nego kod jednopužnog ekstrudera.

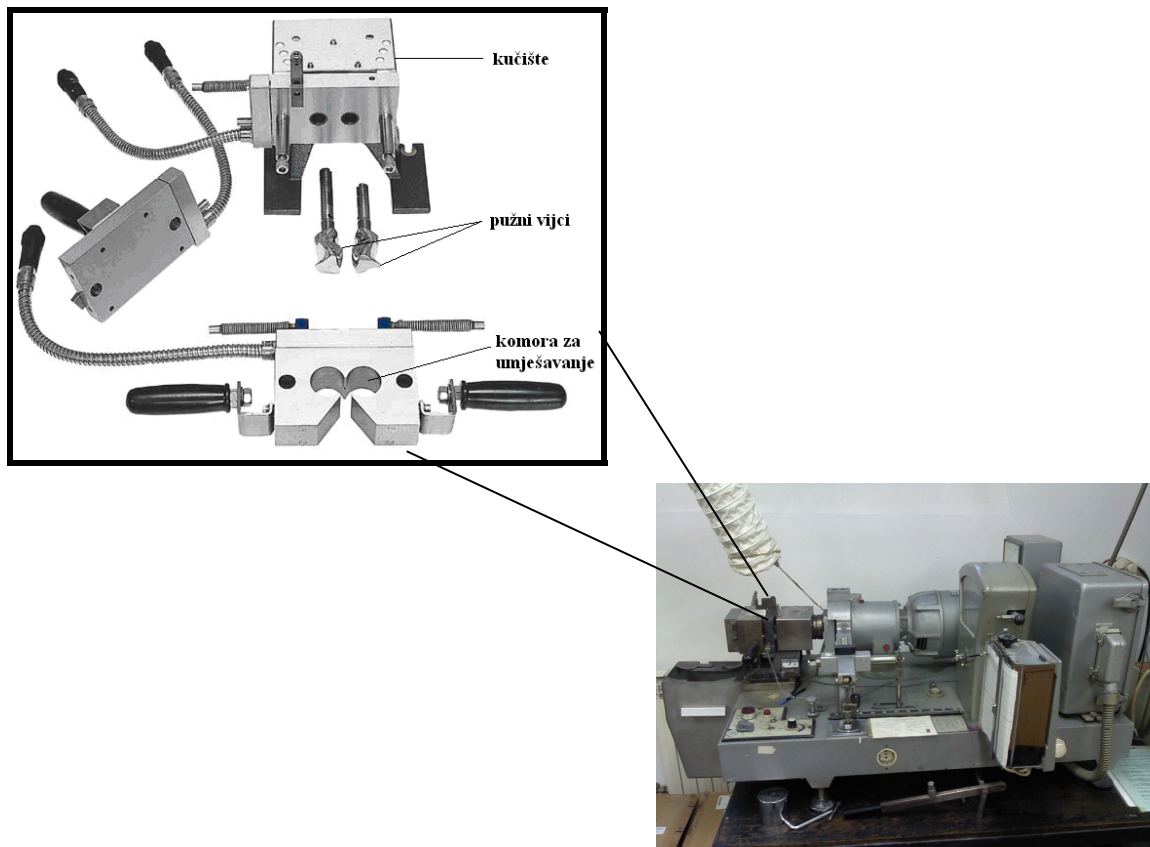
Dvopužni ekstruderi se koriste i za preradbu praha koji se teže transportira. Miješanje i kapacitet homogenizacije je puno bolji nego kod jednopužnih ekstrudera. Nakon izlaska iz dize, ekstrudat pokazuje trenutni porast gustoće kao posljedice elastičnog istežanja, izazvane elongacijskim tokom u dizi. Uslijed elastičnog ponašanja taljevine može doći i do nastajanja

napuknuća jer pri velikoj brzini ekstrudera elastična deformacija taljevine može postati toliko velika da nastaju neobično oblikovani izradci ili hrapave površine. Postupkom ekstruzije mogu se dobiti različiti proizvodi kao npr. cijevi, filmovi, folija za izolaciju kablova, trake, itd.

2.3.1.2. Umiješavanje u Brabender gnjetilici

Brabender gnjetilica (slika 4) sastoji se od dvije povezane komore u kojima se valjci rotiraju u suprotnom smjeru s uskim međuprostorom uz stijenku. Stijenke i valjci se zagrijevaju pomoću grijača. Nakon umiješavanja smjesa se uklanja iz komore i reže na manje djelove koji se skladište ili idu na daljnji postupak preradbe.

Kod Brabender gnjetilice važni parametri su temperatura, brzina i vrijeme umješavanja, koji se mijenjaju ovisno o sastavu materijala koji se umješava. Podešavanjem navedenih parametara mogu se dobiti vrlo homogene mješavine. Temperature ne smiju biti puno više od temperature taljenja materijala, jer može doći do toplinske razgradnje.



Slika 4. Brabender gnjetilica

2.3.2. Miješanje u otopini

Miješanje u otopini je često korišten način pripreme polimernih mješavina u laboratoriju. Komponente se otape u odgovarajućem otapalu i intenzivno miješaju. Mješavina se odjeljuje taloženjem ili isparavanjem otapala. Struktura nastalih mješavina ovisi o sastavu mješavine, interakciji komponenata u mješavini, vrsti otapala i načinu odjeljivanja.

Prednosti procesa su brzo umješavanje bez velike potrošnje energije i mogućnost izbjegavanja nastajanje neželjenih kemijskih reakcija. Loše strane su ograničenost postupka na odgovarajuće otapalo i zbrinjavanje velikih količina organskih (uglavnom otrovnih) otapala.

2.3.3 Polimerizacija

Koristi se uglavnom emulzijska polimerizacija. Potrebno je da su polimeri u obliku lateksa ili emulzije. Procesom miješanja i uklanjanjem vode dobiva se odlična disperzija i razdvajanje zasebne faze.

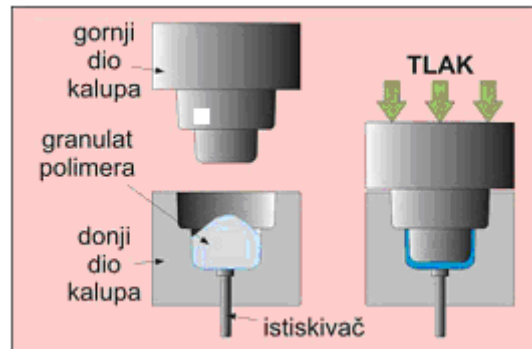
2.3.4. Reaktivno miješanje

Ovaj inovativni način preradbe omogućava dobivanje novih materijala od nekompatibilnih polimera. Postupak uključuje dodatak treće reaktivne komponente i to obično multifunkcionalnog kopolimera ili trans-reaktivnog katalizatora.

Poboljšana kompatibilnost reaktivnih mješavina obično se pripisuje emulzirajućem utjecaju međulančanih blok ili cijepljenih kopolimera koji nastaju tijekom miješanja taljenjem. Ovim postupkom može se postići homogenije miješanje.

2.4 Postupci prešanja polimernih mješavina

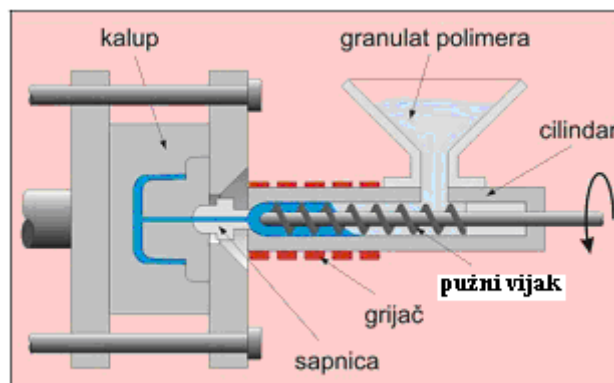
2.4.1 Prešanje u kalupu



Slika 5. Shematski prikaz kalupa za prešanje.

Postupak prešanja u kalupu provodi se tako da se odmjereni količina polimera, u obliku granula ubacuje u zagrijani donji dio kalupa. Nakon punjenja se na gornji dio kalupa djeluje dovoljnim tlakom kako bi se ispunio cijeli kalup. Pripravljeni se izradak po otvaranju kalupa izbacuje istiskivačem.

2.4.2 Injekcijsko prešanje



Slika 6. Shematski prikaz injekcijske preše.

Kod injekcijskog prešanja granule materijala se kroz hranilicu ubacuju u cilindar, unutar kojeg rotira odgovarajućom brzinom pužni vijaka, granulat se tali, te se taljevina potiskivana pužnim vijkom ubacuje u kalup, gdje se hladi odgovarajuće vrijeme.

Nakon hlađenja kalup se otvara i izradak izbacuje pomoću istiskivača. Kristalizacija semikristalnih polimera određena je uvjetima pri injekcijskom prešanju. Brzina kristalizacije, udio kristalaste faze, oblik i struktura kristalnih domena ovisi o temperaturi i brzini hlađenja kalupa. Još jedna od posljedica injekcijskog prešanja je razlika u strukturi i kristalnosti vanjskog sloja kalupljenog proizvoda i njegove unutrašnjosti koja se vidi u orijentaciji i morfologiji kristala.

3. ODREĐIVANJE MJEŠLJIVOSTI POLIMER/POLIMER

3.1. Mješljivost i fazna ravnoteža

Miješanjem dva amorfna polimera može se dobiti ili homogena polimerna mješavina na molekularnoj razini ili heterogena, fazno odijeljena polimerna mješavina.

Kada govorimo o mješljivosti dvaju ili više polimera, moramo znati da na mješljivost utječu dva glavna čimbenika. To su slobodna Gibbsova energija miješanja ΔG_{mij} i stupanj međumolekulnih interakcija.

Slobodna Gibbsova energija miješanja ΔG_{mij} određena je jednadžbom (opći zakon termodinamike):

$$\Delta G_{mij} = \Delta H_{mij} - T\Delta S_{mij} \quad (5)$$

$$i \quad \mu_i' = \mu_i'' \quad i=1,2,\dots \quad (6)$$

gdje je: ΔG_{mij} - Gibbs-ova energija miješanja

ΔH_{mij} - entalpija miješanja

ΔS_{mij} - entropija miješanja

T - apsolutna temperatura

u sustavu koji se sastoji od i komponenata, μ_i' i μ_i'' su kemijski potencijali komponente i u fazi μ' i μ'' .

Mješljivost polimera moguća je uz negativnu Gibbsovu energiju.

Općenito, za stlačive polimerne mješavine mora biti zadovoljeno:

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial v_i^2} \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial v_i^2} \right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_{T,v_i} \left(\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial v_i \partial V} \right) > 0 \quad (7)$$

gdje je: v_i - volumni udio komponente i

V - molarni volumen mješavine

P - tlak

T - temperatura sustava.

U slučaju nestlačivog sustava s $\Delta V_{\text{mij}} = 0$, primjenom jednadžbe (7) na Flory-Huggins-ov odnos za Gibbs-ovu slobodnu energiju miješanja (ΔG_{mij}) (8) dobije se slijedeći uvijet stabilnosti:

$$\frac{1}{N_1 v_1} + \frac{1}{N_2 v_2} - 2\chi_{12} \geq 0 \quad (8)$$

gdje je: N_1, N_2 - broj segmenata polimera 1 i 2

v_1, v_2 - volumni udio polimera 1 i 2

χ_{12} - parametar interakcije između polimera 1 i 2

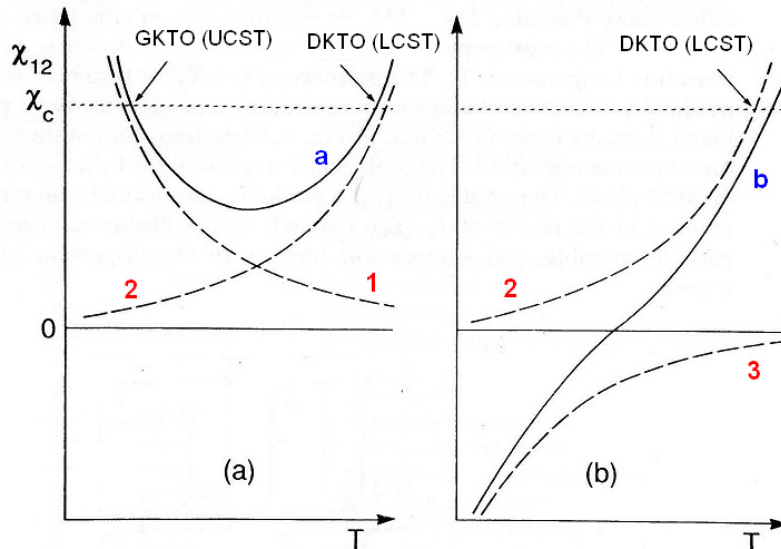
Entropijski doprinos (prvi i drugi izraz na lijevoj strani jednadžbe (8) koji podržava mješljivost polimera je praktički jednak nuli ($N_1, N_2 \gg 1$). U ovom slučaju mješljivost je kontrolirana entalpijom miješanja (parametrom interakcije χ_{12}).

Za nepolarne polimere kod kojih nisu prisutne jake interakcije, ovisnost χ_{12} o temperaturi može se opisati izrazom:

$$\chi_{12} = A + \frac{B}{T} \quad (9)$$

gdje su A i B pozitivne konstante i predstavljaju entalpijski odnosno entropijski dio parametra interakcije χ_{12} . Njegova pozitivna vrijednost ukazuje na vrlo slabu mješljivost nepolarnih polimera s velikom molekulnom masom.

Gore navedeni odnosi uključuju entropijski i entalpijski doprinos miješanju kao rezultat promjene volumena tijekom miješanja. Ovisnost interakcija slobodnog-volumena o temperaturi prikazana je kao krivulja 2 na slici 7. Ova vrijednost ima odlučujuću ulogu u određivanju faznog ponašanja polimerne mješavine u visokom području temperatura.



Slika 7. Shematski prikaz ovisnosti parametra interakcije, $\chi_{1,2}$ (puna linija) o temperaturi, kao rezultat djelovanja različitih tipova interakcija u polimernoj mješavini: 1. disperzivne sile, 2. slobodni volumen i 3. specifične interakcije. Krivulja a) predstavlja interakcije koje su prisutne najčešće u otopinama s gornjom (UCST- upper critical solution temperature) i donjom (LCST-lower critical solution temperature) kritičnom temperaturom otopine, dok je krivulja b) tipična za polimerne mješavine kod kojih je samo vidljiva temperatura LCST. Za $UCST < T < LCST$ mješavina je mješljiva.

Iz jednadžbe (8) vidljivo je da je negativna vrijednost χ_{12} nužna za dobivanje homogene stabilne polimerne mješavine. Negativna vrijednost χ_{12} karakteristična je za sustave sa specifičnim interakcijama kao što su dipol-dipol interakcije ili interakcije H-veze¹⁻⁴.

Ovisnost specifičnog parametra interakcije o temperaturi prikazan je krivuljom 3 na slici 7. Kritična vrijednost parametra interakcije, χ_c , polimernih mješavina polimera 1 i 2 ($N_1=N_2=N$, gdje je N broj segmenata u polimernom lancu) iznosi $\chi_c = 2/N$.

Kad vrijednost χ_{12} siječe kritičnu vrijednost polimerna mješavina se odjeljuje u dvije makrofaze. Na slici 8 dat je shematski prikaz binodalnih i spinodalnih krivulja vezanih za različite tipove parametara interakcija prikazanih na slici 7.

Binodalne krivulje (slika 8, krivulje 1-4) izračunate su iz jednadžbe 7 i predstavljaju dvofazno područje. Spinodalna krivulja dobivena je rješavanjem jednadžbe 8 i predstavlja područje potpune nestabilnosti polimerne mješavine.

Točka koja je zajednička binodalnim i spinodalnim krivuljama naziva se kritična točka. Položaj kritične točke kod mješavine monodisperznih polimera podudara se s maksimumom (UCST- gornja kritična temperatura otopine) ili minimumom (LCST- doljnja kritična temperatura otopine) na binodalnoj krivulji (slika 8).

Ako su u polimernoj mješavini prisutne samo disperzivne sile između molekula polimera (slika 7, krivulja 1) na niskim temperaturama je za očekivati djelomičnu mješljivost. Iznad gornje kritične temperature otopine polimerna mješavina je homogena (slika 8, krivulja 1).

Vrijednosti parametara interakcije za nepolarne polimere mogu se pronaći u literaturi ili procijeniti iz parametara topljivosti, δ_1 i δ_2 , čistih komponenata

$$\chi \approx (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (10)$$

Parametar χ disperzivnih interakcija ima uvijek pozitivnu vrijednost i mješljivost je određena samo entropijom miješanja. Za polimere, ΔS_{mj} ima male vrijednosti, a toplina miješanja ΔH_{mj} je povezana s Hildebrandovim parametrom topljivosti, δ , kao što je prikazano :

$$\Delta H_{mj} = V \Phi_1 \Phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (11)$$

gdje je: V - ukupni volumen mješavine

Φ_1, Φ_2 - parcijalni volumen polimera 1 i 2

δ_1, δ_2 - parametar topljivosti polimera 1 i 2

Uglavnom se pretpostavlja da je mješljivost mješavina ovisna o razlici u parametrima topljivosti oba polimera. Kada je razlika između topljivosti dva polimera mala (manja od 4 Mpa^{1/2}), mješljivost je moguća. Parametar topljivosti δ može se izračunati za bilo koji polimer koristeći se sljedećom jednačinom:

$$\delta = \varphi \Sigma E / M \quad (12)$$

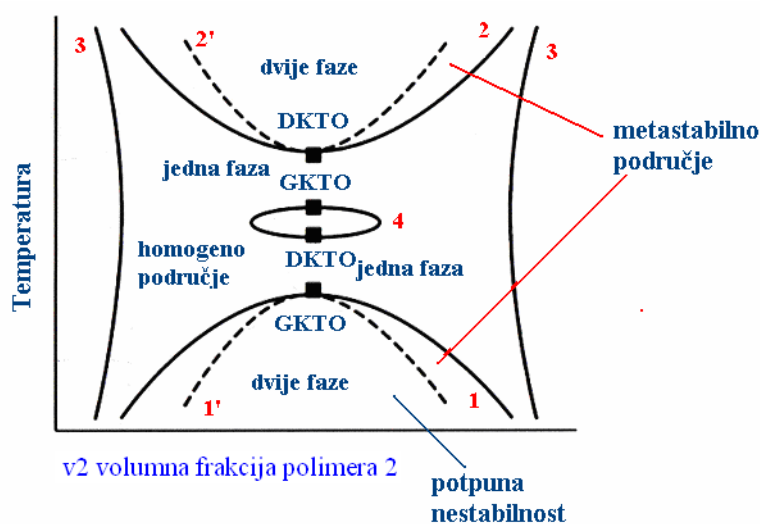
gdje je E i M konstanta molekulne privlačnosti odnosno molekularna masa polimerne jedinice koja se uzastopno ponavlja, a φ je gustoća polimera.

Drugi čimbenik koji utječe na polimernu mješljivost su specifične molekularne interakcije između polimera.

Općenito su nepolarni polimeri rijetko međusobno mješljivi. Područje ispod spinodalne krivulje je područje potpune nestabilnosti polimerne mješavine. Odijeljenost faza u ovom području kontrolirana je spinodalnim mehanizmom. Područje između binodalnih i spinodalnih krivulja naziva se metastabilno područje. Odijeljenost faza u ovom području kontrolirana je mehanizmom nukleacije. U području potpune nestabilnosti dolazi do odijeljenosti faza u

cijelom volumenu mješavine. U sustavu sa slobodnim volumenom ili specifičnim interakcijama, uslijed porasta temperature dolazi do fazne odjeljenosti na LCST.

U realnim sustavima, gdje je prisutan velik broj različitih interakcija za očekivati je fazno ponašanje s dva područja djelomične mješljivosti komponenata s UCST i LCST (slika 8, binodalne krivulje 1 i 2) ili binodalne i spinodalne krivulje oblika „pješčanog sata“ (slika 8, binodalna krivulja 3). U nekim slučajevima dobivene su krivulje oblika „zatvorene petlje“ (closed loop) karakteristične za područje nemješljivosti s LCST i UCST (slika 8, binodalna krivulja 4) ili „zatvorena petlja“ i područje djelomične mješljivosti na višim temperaturama s LCST (slika 8, binodalne krivulje 2 i 4). Ovakav način faznog ponašanja posljedica je smanjenja intenzivnosti specifičnih interakcija porastom temperature.



Slika 8. Mogući tipovi faznih dijagrama vezanih za različite tipove interakcije prikazanih na slici 7 (binodalne krivulje-iscrtkana linija (krivulje 1-4), spinodalne krivulje-puna linija; GKTO- gornja kritična temperatura otopine, DKTO-donja kritična temperatura otopine)

Mješljivost polimera ovisi o interakcijama između svih komponenata u sustavu. Efektivna vrijednost parametra interakcije (χ_{eff}) u višefaznoj mješavini kontrolirana je njenim sastavom. U slučaju kada mješavine sadrže statističke kopolimere monomera A i B dobije se slijedeći izraz za χ_{eff} :

$$\chi_{\text{eff}} = \sum_i \sum_{j>i} \chi_{ij} (v_i^A - v_j^B) (v_i^B - v_j^A) \quad (13)$$

gdje je χ_{eff} parametar interakcije između segmenata **i** i **j**.

Za istovrsne tipove segmenata vrijednost χ_{eff} je nula. Iz jednadžbe 13 slijedi da kod točnog sastava kopolimera vrijednost χ_{eff} može biti negativna, kao rezultat dobije se homogena mješavina.

Morfologija heterogenih polimernih mješavina kontrolirana je s napetošću graničnog sloja (međusloja). Napetost graničnog međusloja, σ , ima pozitivnu vrijednost i može se definirati kao promjena slobodne Gibbs-ove energije kad međufazna površina A reverzibilno raste kod konstantne temperature i tlaka u zatvorenom sustavu ⁵.

$$\sigma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad (14)$$

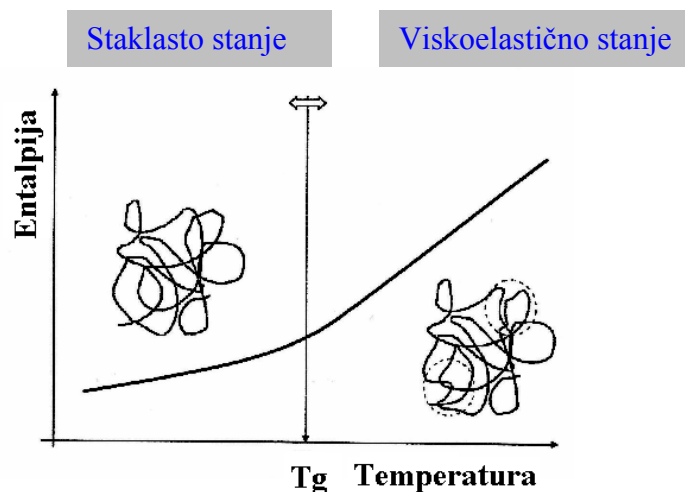
U višefaznim sustavima, tendencija da se minimizira slobodna Gibbs-ova energija dovodi do migracije komponente u manjoj količini na međusloj. Dolazi do povećanja koncentracije ove komponente na međusloju (u usporedbi na njenu koncentraciju u masi) uslijed čega dolazi do smanjenja napetosti graničnog sloja kako slijedi iz jednadžbe 15:

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \ln c_2} = -RT \left(\frac{\Delta N_2}{VN_1} \right) \quad (15)$$

C_2 predstavlja molarnu koncentraciju komponente 2, ΔN_2 je broj molekula komponente 2 na međupovršini, N_1 je broj molekula komponente 1, a V je volumen sustava.

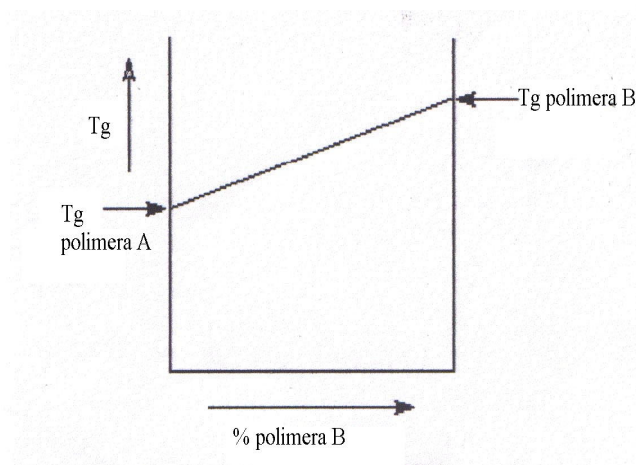
3.2. Mješljivost polimernih sustava

Jednostavan i pouzdan način određivanja mješljivosti mješavina je na osnovu staklastog prijelaza (staklišta). Temperatura staklastog prijelaza ili staklišta, T_g , predstavlja prijelaz iz staklastog (krutog) stanja gdje vibracije malih amplituda predstavljaju dominantno toplinsko kretanje u viskoelastično stanje gdje postoje odgovarajuće translacije, vibracije i unutarnje rotacije, slika 9. Na osnovu broja staklišta, kao i iz njihovog položaja, možemo dobiti uvid u prirodu polimera.



Slika 9. Prikaz staklastog prijelaza.

Za mješljive dvokomponentne sustave karakterističan je jedan, oštri prijelaz u staklasto stanje čija se temperatura nalazi između staklišta čistih komponenata i mijenja se ovisno o sastavu, slika 10.



Slika 10. Ovisnost staklišta o udjelu pjeđinog polimera u sustavu.

Promjena staklišta u mješavinama uglavnom je povezana s promjenom pokretljivosti. U većini polimernih mješavina s kristalnom strukturom, kristalna faza uvjetuje smanjenje pokretljivosti lanca u taljevini. Općenito, prisutnost nemješljivih i amorfnih polimera dovodi do stvaranja manjih kristala i smanjenja ukupne kristalnosti.

Molekulna masa komponenata također utječe na pokretljivost kristalnih lanaca.

3.2.1 Parametri koji utječu na promjenu staklišta

Parametri koji utječu na promjenu staklišta su:

- pokretljivost lanca
- interakcije lanca
- dužina lanca

3.2.1.1 Pokretljivost lanca

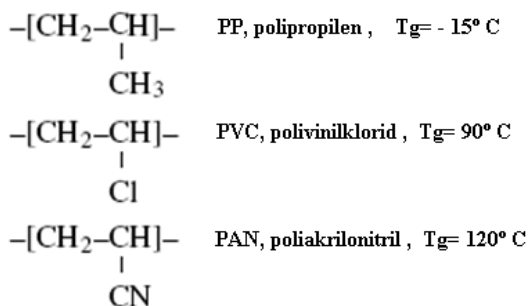
Veća krutost lanca rezultira malim brojem konformacija, a to može biti uzrokovano:

- većom krutošću glavnog lanca
- većim bočnim skupinama
- umrežavanjem

Povećanje broja bočnih skupina utječe na smanjenje pokretljivosti lanca i porasta T_g . Umreženja također ograničavaju pokretljivost makromolekulnog lanca što dovodi do porasta T_g .

3.2.1.2 Interakcije lanca

Najjače sile koje djeluju između lanaca su dipolne sile. Njihov utjecaj na T_g prikazan je na primjeru PP, PVC i PAN kod kojih se pokretljivost lanca teško mijenja jer su bočne skupine otprilike jednake veličine, pa se u spomenutom nizu dipolne interakcije povećavaju.



Ako na lancu makromolekule postoje bočne grane može doći do sniženja T_g .

3.2.1.3 Dužina lanca

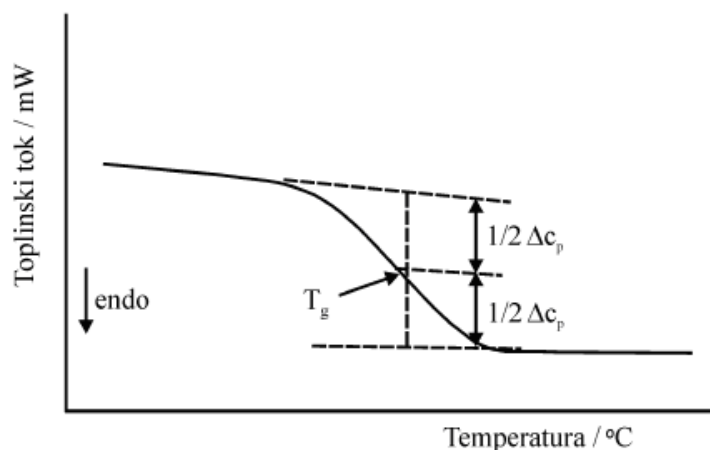
Empirijski izraz za utjecaj molekulne mase na T_g

$$T_g = T_{g\infty} - K/M \quad (16)$$

u kojem $T_{g\infty}$ označava staklište beskrajno dugih lanaca, a K je konstanta koja otprilike iznosi 10^5 , M predstavlja brojčani prosjek molekulne mase \overline{M}_n . Kod razgranatih polimera velik broj dugačkih grana snižava staklište.

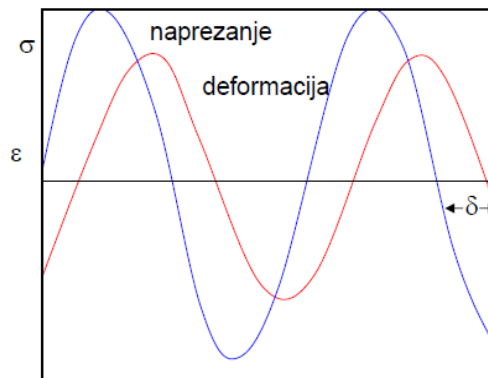
3.3 Određivanje staklišta

Temperatura staklastog prijelaza može se odrediti primjenom toplinskih tehnika. Jedna od toplinskih tehnika je diferencijalna pretražna kalorimetrija (DSC). Kod DSC tehnike dolazi do promjene topline uzorka u ovisnosti o temperaturi i brzini zagrijavanja. Točka infleksije predstavlja staklište. Kod mješljivih mješavina vidljivo je samo jedno T_g na temperaturi koja se nalazi u području između T_g -a čistih komponenata.



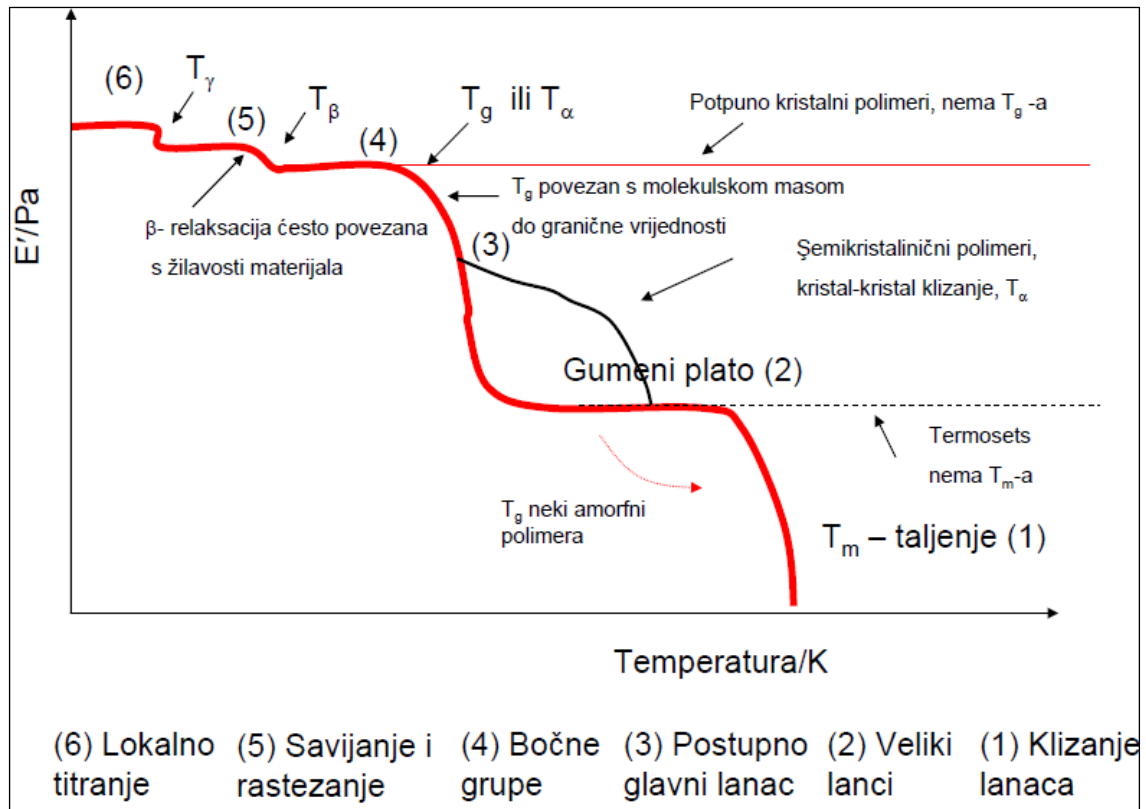
Slika 11. Primjer određivanja staklišta.

Druga toplinska tehnika koja je točnija i osjetljivija u odnosu na DSC tehniku je dinamičko mehanička analiza (DMA) kod koje se material podvrgava periodičnom sinusoidalnom naprezanju. Polimeri su viskoelastični materijali, sadrže elastičnu komponentu koja materijalu daje krutost i viskoznu komponentu koja materijalu daje elastičnost. Mehanička energija se troši na svladavanje trenja u materijalu. Pri cikličkom opterećenju elastičnih materijala deformacija je proporcionalana napezanju. Energija utrošena na deformaciju pohranjuje se u sustavu i bit će oslobođena nakon prestanka djelovanja napezanja. Pri cikličkom opterećenju elastičnih materijala deformacija i napezanje su u fazi i mjenjaju se sinusoidalno s vremenom, slika 12.



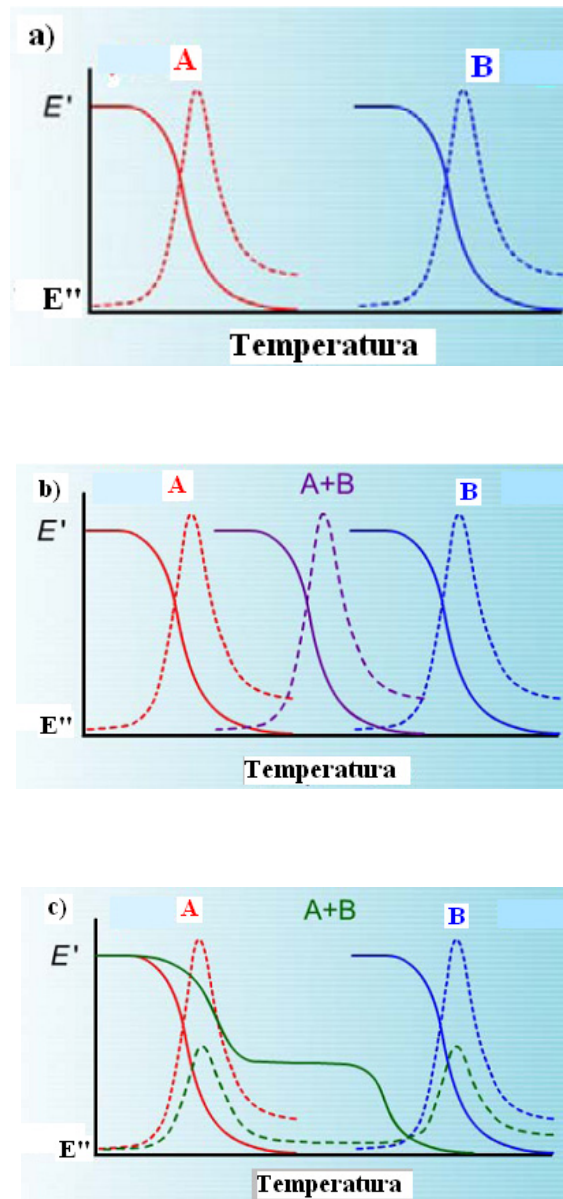
Slika 12. Cikličko opterećenje viskoelastičnog materijala.

Dinamičko mehaničkom analizom mjere se prijelazi i gibanja određenih dijelova makromolekula, kao što su klizanje pojedinih segmenata u sustavu (γ), klizanje lanaca u kristalitu (α_c) ili pokretanje cijele makromolekule (β , staklište) (slika 13).



Slika 13. Promjene u strukturi dobivene DMA mjerenjem.

Kod mješljivih mješavina vidljivo je samo jedno staklište na temperaturi koja se nalazi u području između T_g čistih komponenata, slika 14 b). Za nemješljive sustave, očekuju se dva staklišta koja imaju približne vrijednosti pojedinih polimera u mješavini, slika 14 c). Djelomično mješljive mješavine, kao i potpuno nemješljive mješavine, imaju dva T_g -a. Međutim, osnovna razlika je u tome da se T_g djelomično mješljivih mješavina nalazi između onih od pojedinačnih polimera⁶. Staklište komponente s višim T_g se snižava dok se staklište komponente s nižim T_g povisuje.



Slika 14. Krivulje modula pohrane (E') i modula gubitka (E'') u ovisnosti o temperaturi za a) polimer A i B; b) mješljivu polimernu mješavinu polimera A i B i c) nemješljivu polimernu mješavinu polimera A i B.

Vrijednost staklišta može se izračunati pomoću pojednostavljene verzije Gordon – Taylor-ova izraza ⁷:

$$T_g = W_a T_{ga} + W_b T_{gb} \quad (17)$$

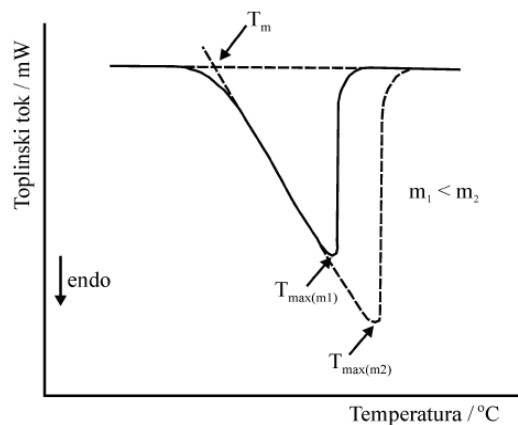
gdje je T_g staklište mješavine, a T_{ga} i T_{gb} su staklišta polimera A i B, W_a i W_b su maseni udjeli polimera A i B u mješavini.

Druga metoda se bazira na Foxovoj jednažbi ⁸:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_a}{T_{ga}} + \frac{W_b}{T_{gb}} \quad (18)$$

2.7.4. Temperatura taljenja

Temperatura taljenja (talište), T_m , predstavlja temperaturu na kojoj se materijal tali. Vrijednost tališta ovisi o toplinskoj povijesti materijala, njegovoj kristalnosti i brzini zagrijavanja. Na osnovu T_m možemo dobiti informacije i o strukturi polimera (amorfna ili kristalna) udjelu kristalne faze, uređenosti kristalne strukture i dr. Oblik pika taljenja ovisi o brzini zagrijavanja i molekularnoj masi polimera, slika 15.



Slika 15. Primjer određivanja tališta.

Stupanj kristalnosti polimera određuje se prema jednažbi (19):

$$w_c = (\Delta H_m^0 / \Delta H_m^{100}) \cdot 100 \quad (19)$$

gdje je: ΔH_m^0 - izmjerena entalpija taljenja

ΔH_m^{100} - entalpija taljenja potpuno kristalnog polimera

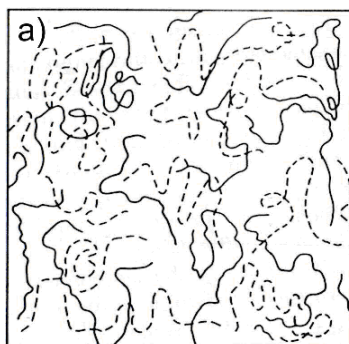
4. TIPOVI POLIMERNIH MJEŠAVINA

4.1 Mješljive mješavine

Struktura mješavina određena je mješljivošću njezinih komponenata.

Potpuna nemješljivost rezultira heterogenom strukturom i lošim svojstvima, dok mješljivi parovi polimera tvore homogene mješavine^{9,10} slika 13. Čak i djelomična mješljivost polimera u mješavini može dovesti do poboljšanja fizikalnih i kemijskih svojstava mješavine¹¹. Da bi mješavine bile mješljive moraju postojati interakcije između polimera u mješavini za svladavanje međumolekulne kohezijske sile pojedinog polimera.

Privlačenje polimer-polimer nastaje uslijed specifičnih interakcija između funkcionalnih skupina polimera A s različitim funkcionalnim skupinama polimera B. Međutim, ovi uvjeti rijetko su zadovoljeni tako da mali broj polimera pokazuje potpunu mješljivost.



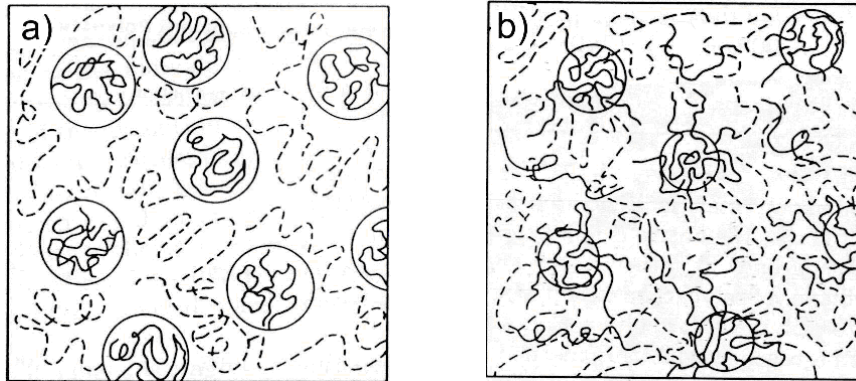
Slika 16. Mješljiva mješavina polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija).

4.2. Nemješljivi i djelomično mješljivi polimerni sustavi

Za nemješljive polimerne sustave karakteristično je da se pri miješanju razdvajaju u dvije faze. Kod nemješljivih polimera polimer A stvara odijeljene faze u odnosu na polimer B, slika 17a). Polimer koji je prisutan u manjoj koncentraciji obično stvara diskontinuiranu fazu, dok polimer prisutan u većoj koncentraciji stvara kontinuiranu fazu.

Mehanička svojstva nemješljivih polimernih sustava ovisit će o udjelu komponente koja se nalazi u većem udjelu. Općenito, ovi sustavi pokazuju lošija mehanička svojstva u odnosu na pojedine komponente sustava. U slučaju kad molekule polimera A “ulaze” u fazu polimera B nastaju djelomično mješljive mješavine, slika 17b).

Djelomično mješljive mješavine mogu stvarati potpuno mješljive mješavine kad je jedan od polimera prisutan u malim količinama. Miješanje molekula nastaje na međupovršini djelomično mješljive dvofazne mješavine.



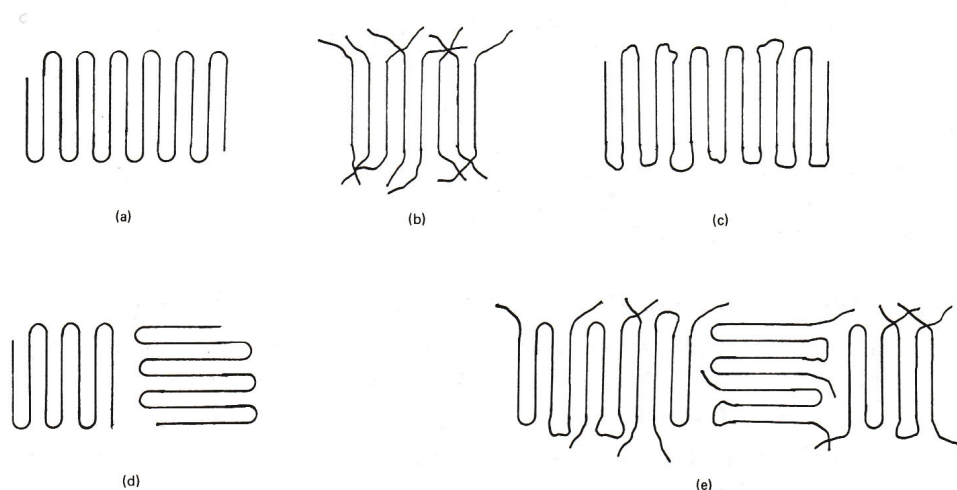
Slika 17. a) nemješljive i b) djelomično mješljive mješavine polimera A (puna linija) i polimera B (iscrtkana linija).

4.3 Djelomično kristalni sustavi

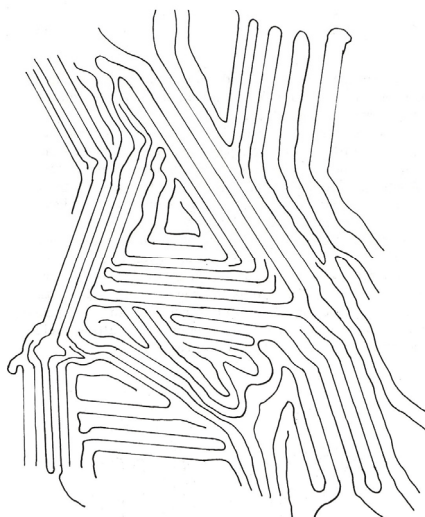
Svojstva mješavina s kristalnom fazom nisu samo određena mješljivošću njihovih komponenata nego ovise i o njihovoj morfoloiji. Dodatak druge, amorfne polimerne komponente ima utjecaj na svojstva kristalne faze, uključujući ukupnu kristalnost, kristalnu morfoloiju, dimenziju i oblik kristala kao i na interakcije između amorfne i kristalne faze.

Kod kristalno/amorfnog mješljivog sustava, mogu nastati tri tipa kristalne morfoloije ovisno o položaju molekulnog lanca amorfne komponente, slika 18 i 19 ^{12,13}:

1. interlamelarna struktura, u kojoj se molekulni lanci amorfne komponente nalaze unutar lamelnog dijela kristalne komponente
2. interfibrilna struktura, u kojoj su molekulni lanci amorfne komponente smješteni u dio između lamelnih snopova u sferolitima
3. intersferolitna struktura, u kojoj je amorfna komponenta smještena izvan sferolitnog dijela



Slika 18. Shematski prikaz dvodimenzionalnog modela lamelarne strukture polimera: a) pravilano slaganje lamela; b) preklopljena struktura; c) nepravilno slaganje lamela; d) naizmjeničan slaganje; e) kombinacija slaganja lamela od od a) do d)



Slika 19. Shematski prikaz dvodimenzionalnog modela kristalno-amorfne strukture u polimeru

Ukupna kristalnost djelomično kristalnih polimera uključuje dva osnovna procesa: primarnu i sekundarnu kristalnost.

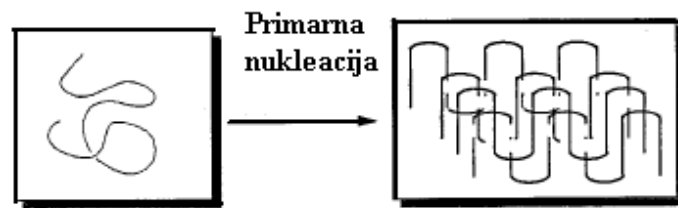
Kod primarne kristalnosti razlikujemo mehanizam:

- a) primarne nukleacije
- b) sekundarne nukleacije (tj. rasta kristala).

Razvoj i rast kristalnosti kontroliraju se stupnjem hlađenja (tj.razlikom ravnotežne temperature taljenja T_m^0 i temperature kristalnosti T_c : $\Delta T = T_m^0 - T_c$).

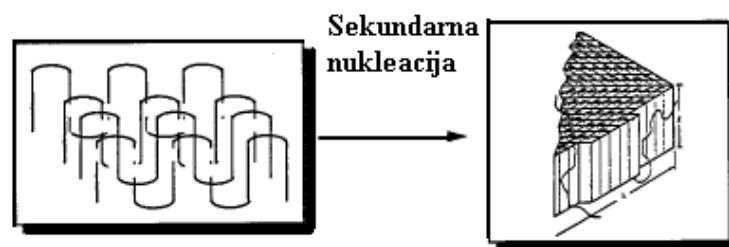
Proces kristalizacije polimera u taljevini može se podijeliti u dva stupnja: nukleaciju i rast kristala. Nukleacija može biti primarna i sekundarna.

Primarna nukleacija je proces u kojem nastaju centri kristalizacije (nukleusi) u taljevini homogeno ili heterogeno uslijed prisutnih nečistoća, ostatka kristalastog polimera koji se nije potpuno rastalio, kao i dispergiranih krutina (npr. talk, silikati koji djeluju kao nukleusi). Nakon procesa nukleacije slijedi rast kristala pri čemu nastaju lamelarne kristalne strukture, slika 20.



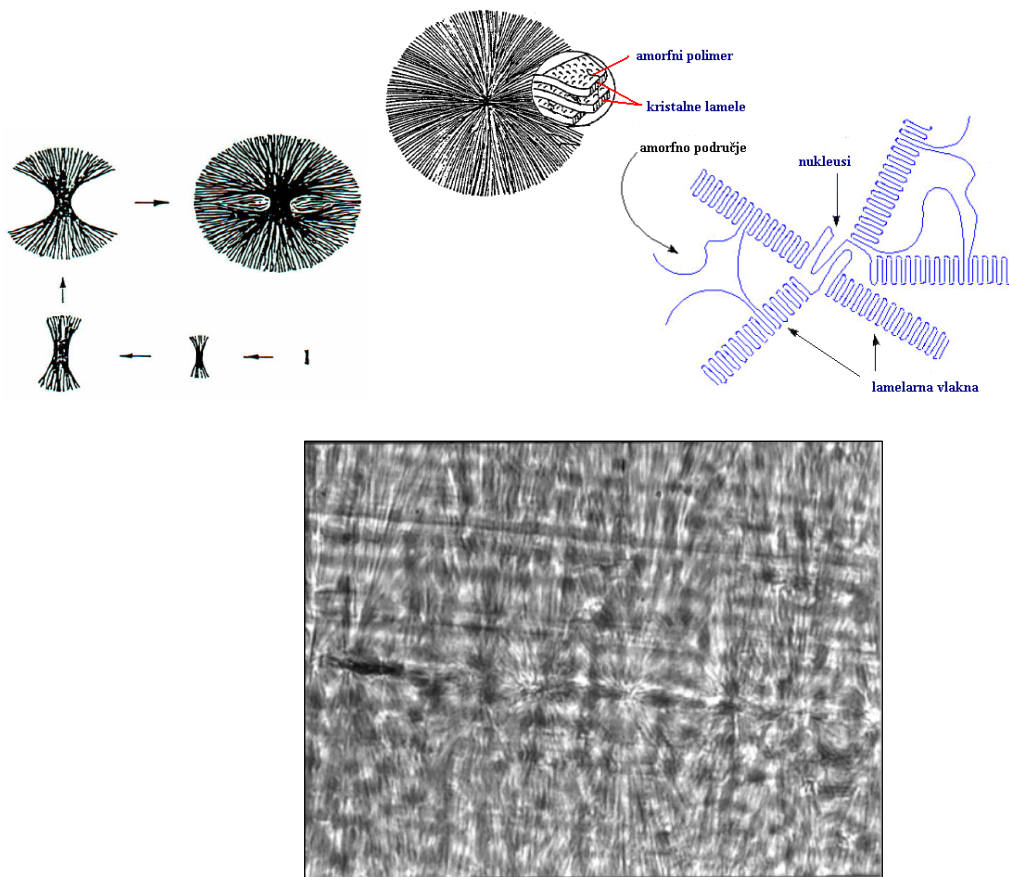
Slika 20. Primarna nukleacija

Kristalizacija se ne završava s rastom kristala, već slijedi proces koji se zove sekundarna nukleacija (slika 21) uslijed koje dolazi do porasta kristalnosti i debljine već postojećih lamelarnih struktura.



Slika 21. Sekundarna nukleacija

Najčešća morfologija koja se dobiva pravilnim slaganjem lamela hlađenjem taljevine je sferolitna struktura, slika 22.



Slika22. Sferolitna strukture kod kristalnih polimera i mikrofotografija kristalastog polipropilena, kristalići su sferoliti.

Stupanj rasta sferolita u dvokomponentnim potpuno miješljivim sustavima, gdje su obje komponente miješljive na molekularnoj razini ovisi o energiji koja je vezana za prijenos makromolekulnih lanaca prema rastućim kristalima i o energetskej razini vezanoj za stvaranje sekundarnih nukleusa.

U mješavinama su oba navedena uvjeta ovisna o molekularnim karakteristikama pojedine komponente, odnosno parametarima sustava, kao što su kristalište, staklište, talište i molekularna masa. Dodatkom amorfne faze dolazi do smanjenja stupnja rasta sferolita kristalne faze (faze sklone kristalnosti).

4.4. Kinetika kristalizacije

Do danas su razvijeni brojni modeli koji se koriste za opisivanje kinetike kristalizacije u izotermnim i neizotermnim uvjetima.

Istraživanjem kristalizacije u izotermnim uvjetima moguće je dobiti parametre koji nam govore o mehanizmu rasta kristala (sferolita), dok kristalizacija u neizotermnim uvjetima daje uvid u ponašanje polimera, polimernih mješavina, kao i polimernih sustava u tehnološkom procesu preradbe.

Za istraživanje kinetike kristalizacije u izotermnim uvjetima koristi se Avramijev^{14,15}, Tobinov¹⁶⁻¹⁸, Malkinov¹⁹ i Urbanovici-Segalov²⁰ model, dok se za istraživanje kinetike kristalizacije u neizotermnim uvjetima koristi modificirani Avramijev model; Jeziorny-jev model²¹, Ozawijev model^{22,23} i model koju su razvili Mo i suradnici²⁴.

Arrheniusova i Kissingerova jednadžba koriste se za izračun energije aktivacije kristalizacije polimera, odnosno polimernih sustava.

4.4.1. Izotermna kinetika kristalizacije

Jednadžba Avramijevog modela najčešće se koristi za opisivanje kinetike kristalizacije u izotermnim uvjetima

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (20)$$

gdje je: X_t - relativna kristalnost u vremenu t ,

k - Avramijeva konstanta brzine kristalizacije

n - Avramijev eksponent.

Vrijednost Avramijeva eksponenta n ovisi o mehanizmu nukleacije i rastu kristala; parametar k je funkcija brzine nukleacije i brzine rasta kristala. Relativna kristalnost X_t kao funkcija vremena kristalizacije definirana je izrazom:

$$X_t = \frac{\int_0^t (dH / dt) dt}{\int_0^\infty (dH / dt) dt} \quad (21)$$

gdje je: dH / dt - brzina promjene topline

t_0 i t_∞ - vrijeme početka odnosno završetka kristalizacije

ΔH_t - toplina potrebna za kristalizaciju u vremenu t

ΔH_∞ - ukupna toplina potrebna za proces kristalizacije

Proces kristalizacije sastoji se od primarnog i sekundarnog stupnja kristalizacije i ovisi o temperaturi. Ako pretpostavimo da relativni stupanj kristalizacije raste s vremenom kristalizacije tada se Avramijeva jednadžba može koristiti za analizu izotermne kristalizacije u taljevini.

Prevođenjem Avramijeve jednadžbe u logaritamski oblik dobijemo:

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log k \quad (22)$$

i crtanjem ovisnosti $\log [-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$ dobivamo linearnu ovisnost iz čijeg nagiba možemo odrediti Avramijev eksponent n i konstantu brzine rasta k iz odsječka na ordinati.

Polovično vrijeme kristalizacije $t_{1/2}$ je vrijeme potrebno da iskristalizira 50% kristalne faze, koristi se kao mjera brzine kristalizacije. Vrijednost $t_{1/2}$ određuje se iz Avramijevih koeficijenata n i K prema slijedećem izrazu:

$$t_{1/2} = (\ln 2 / K)^{1/n} \quad (23)$$

Iz grafičkog prikaza ovisnosti relativne kristalnosti o vremenu može se odrediti polovično vrijeme kristalnosti $t_{1/2}$.

4.4.2. Neizotermna kinetika kristalizacije

Za opis kinetike kristalizacije u neizotermnim uvjetima koristi se modificirani Avramijev model uz pretpostavku da je temperatura kristalizacije T_c konstantna.

$$1 - X_t = \exp(-K_t t^n) \quad (24)$$

$$\log[-\ln(1 - X_t)] = n \log t + \log K_t \quad (25)$$

gdje je: K konstanta brzine neizotermnog procesa kristalizacije

Jeziorny ²¹ je pretpostavio da je brzina hlađenja ili zagrijavanja R konstantna ili približno konstantna:

$$R = dT/dt \quad (26)$$

pa je konačni oblik konstante brzine kristalizacije koji karakterizira kinetiku neizotermne kristalizacije:

$$\log K_c = \frac{\log K_t}{R} \quad (27)$$

Za određenu brzinu hlađenja, relativna kristalnost X_t ovisi o temperaturi kristalizacije pa se jednadžba može pisati kao:

$$X_t = \frac{\int_0^T (dH / dT) dT}{\int_0^\infty (dH / dT) dT} \quad (28)$$

gdje je: T_0 i T_∞ - temperatura početka odnosno završetka procesa kristalizacije.

Temperatura kristalizacije može se opisati i vremenom kristalizacije t pomoću jednadžbe:

$$t = \frac{T_0 - T_\infty}{D} \quad (29)$$

gdje je: t - vrijeme kristalizacije

T_0 i T_∞ - temperatura početka odnosno završetka kristalizacije

D - brzina hlađenja.

Također crtanjem linearne ovisnosti $\log [-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$ možemo odrediti Avramijev eksponent n i parametre brzine rasta kristala K_t ili K_c .

Polovično vrijeme kristalizacije $t_{1/2}$ može se odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti relativne kristalnosti X_t o vremenu t .

Avramijevi parametri (n i k) mogu se odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti $\log[-\ln(1-X_t)]$ o $\log t$.

Temperatura se u neizotermnim uvjetima kristalizacije kontinuirano mijenja i konstantu stupnja kristalizacije k treba korigirati prema izrazu:

$$\log k' = \log k / D \quad (30)$$

Za usporedbu, moguće je koristiti i drugi model koji su razvili Mo²⁴ i suradnici koji je dan izrazom:

$$\log D = \log F(T) - a \log t \quad (31)$$

gdje je: $F(T) = [K(T)/k]^{1/m}$

Prema izrazu (31), $F(T)$ i a mogu se odrediti iz grafičkog prikaza ovisnosti $\log D$ o $\log t$ za različite relativne kristalnosti.

4.4.3. Energija aktivacije kod procesa kristalizacije

Energija aktivacije kod procesa kristalizacije u izotermnim uvjetima može se aproksimativno opisati Arrheniusovom jednačinom:

$$k^{1/n} = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT_c}\right) \quad (32)$$

Grafičkim prikazom ovisnosti $(1/n) \ln k$ o $1/T_c$ moguće je odrediti E_a / R .

Za kristalizaciju u neizotermalnim uvjetima E_a se može odrediti iz promjene kristalizacijskog pika pri temperaturi T_p s brzinom hlađenja prema Kissingerovu izrazu:

$$\frac{d[\ln(D/T_p^2)]}{d(1/T_p)} = -\frac{E_a}{R} \quad (33)$$

gdje je: R univerzalna plinska konstanta.

Dobije se grafički prikaz ovisnosti $\ln(D/T_p^2)$ o $1/T_p$.

5.KOMPATIBILIZACIJA

Mješavine nemješljivih polimera pokazuju veliku separaciju, što dovodi do neujednačene (grube) strukture i male adhezije na granici faza. Konačni materijal pokazuje loša mehanička svojstva. Za dobivanje stabilne strukture nužno je postići finu disperziju jedne faze u drugoj smanjenjem međufazne napetosti što rezultira smanjenjem fazne separacije i poboljšane adhezije. Ovo se može postići modifikacijom međupovršine formiranjem veza (fizikalnih ili kemijskih) između polimera. Ovaj postupak naziva se kompatibilizacija, a aktivne komponente kompatibilizatori.

Kompatibilizatori smanjuju energiju aktivacije između polimera u nemješljivom polimernom sustavu i time omogućuju bolje povezivanje, a samim time i bolja mehanička svojstva. Postoje dva osnovna načina kompatibilizacije nemješljivih polimera, dodatak odgovarajućeg blok ili cijepljenog kopolimera (nereaktivna kompatibilizacija) i dodatak reaktivnog polimera (reaktivnom kompatibilizacija).

5.1. Dodatak kopolimera (nereaktivna kopatibilizacija)

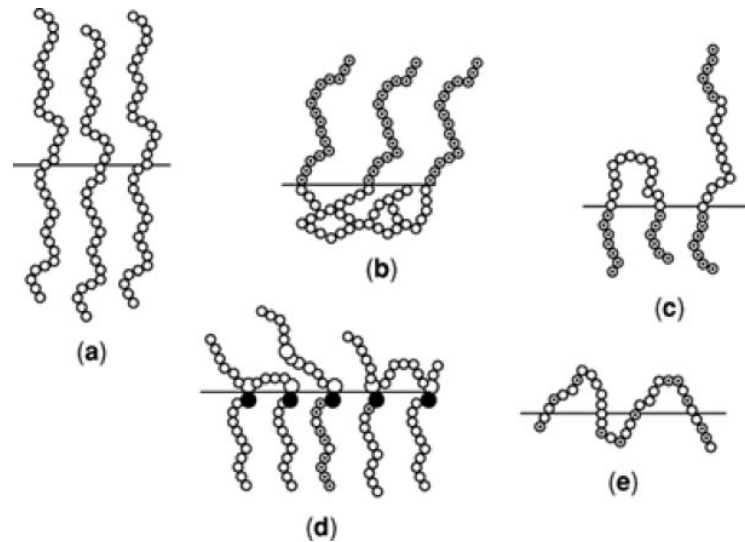
Blok ili cijepljeni kopolimeri sa segmentima mješljivim s pojedinačnim komponentama polimera pokazuju tendenciju lokalizacije (smještanja) na međufaznoj površini između nemješljivih faza mješavine.

Kopolimer smanjuje međufaznu napetost, stabilizira disperziju na taj način da smanjuje koalescencije (sraščavanje) i povećava adheziju ²⁵⁻²⁹.

Statistički kopolimeri, ponekad se također koriste kao kompatibilizatori, smanjuju međufaznu napetost, ali imaju ograničenu mogućnost stabilizacije fazne strukture ³⁰.

Finija morfologija i veća adhezija mješavine poboljšava mehanička svojstva.

Morfologija novog dvofaznog (više-faznog) materijala, kao i njegova svojstva ovise o strukturi kopolimera (tip, broj i molekularni parametri segmenata), sastavu mješavine i uvjetima umiješavanja ³¹⁻³³.



Slika 23. Shematski prikaz moguće lokalizacije A-B kopolimera na A/B međufazi heterogene polimerne mješavine a) diblok kopolimeri b) kraj-graftiranih lanaca c) triblok kopolimeri i d) multigriftirani lanac e) statistički (random) kopolimeri.

Osim kopolimera sintetiziranih s namjenom da kompatibiliziraju nemješljive polimere koriste se i komercijalni proizvodi koji služe kao kompatibilizatori. Tipični primjeri su stiren-butadien blok kopolimeri koji se koriste za kompatibilizaciju polimera sa stirenom (PS,HIPS,SAN,ABS) s poliolefinima ³⁴, ili etilen-propilen kopolimeri za kompatibilizaciju različitih poliolefina ³⁵.

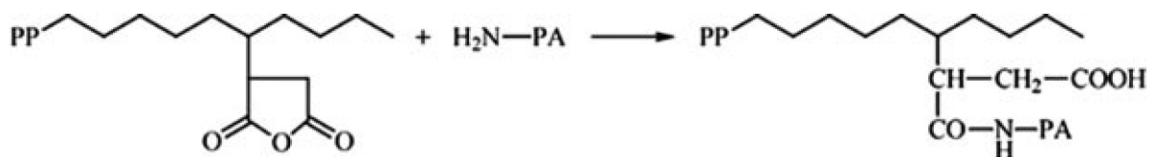
Mehanička svojstva (savojna žilavost,rastezna čvrstoća, istezanje) obično predstavljaju kriterij za djelotvornost kompatibilizatora jer oni indirektno karakteriziraju adheziju na međupovršini ³⁶⁻³⁸. Morfološke karakteristike kao što su veličina čestica dispergirane faze, homogenost strukture, postojanje micela ili mezofaza također imaju utjecaj na djelotvornost kompatibilizatora ³⁹⁻⁴³. Potrebno je odabrati posebne blok ili cijepljene kopolimere da se postigne miješanje nemješljivog para polimera.

5.2. Dodatak reaktivnih polimera (reaktivna kompatibilizacija)

Kod reaktivne kompatibilizacije tijekom postupka miješanja u taljevini dolazi do stvaranja in-situ cijepljenih ili blok kopolimera ^{44,45}. Ovi kopolimeri nastaju direktno na međupovršini, smanjuju veličinu dispergirane faze i povećavaju adheziju.

U cilju postizanja djelotvorne kompatibilizacije polimernih mješavina reakcija između funkcionalnih skupina mora biti selektivna i brza, značajno je kratko vrijeme procesiranja koje se koristi u reaktivnom miješanju- minuta ili kraće.

Postoji više tipova reaktivnih kompatibilizatora, ako polimeri koji se miješaju sadrže reaktivne skupine reakcija je neposredna, dok se u polimere bez reaktivne skupine dodaju reaktivne skupine kao što su anhidrid, hidroksi, amino ili karboksi skupine u jedan ili oba polimera koje se žele kompatibilizirati. Cijepljeni polimeri anhidrida maleinske kiseline, kao što su PP, PE, EPR, EPDM, SEBS ili ABS^{44,45}, koji mogu reagirati s polimerima sadrže amino grupu i djeluju na slijedeći način:



Reaktivna kompatibilizacija polimera moguća je i uz pomoć niskomolekulnih kemikalija kao što su peroksidi (nastaju umreženi kopolimeri) i višefunkcionalne kemikalije – nastaje kemijska veza između dva osnovna polimerna lanca pri čemu nastaje blok kopolimer –kompatibilizator.

Postoje dvije skupine višefunkcionalnih kemikalija one koje sadrže dvije iste funkcionalne skupine (epoksidi) i one s dvije različite reaktivne skupine (maleinski anhidrid ili limunska kiselina) koristi se i smjese peroksida i višefunkcionalnih kemikalija. Peroksidi se koriste za pokretanje reakcije između jednog polimera i jedne funkcionalne skupine kemikalije, dok višefunkcionalna kemikalija na kraju povezuje osnovni polimerni lanac u razgranati/cijepljeni kopolimer, koji služi kao kompatibilizator.

5.3. Kompatibilizacija polimernih mješavina dodatkom mineralnog punila

Istraživanja su pokazala da materijali u koje je dodano punilo imaju veću čvrstoću, krutost, toplinsku stabilnost, toplinsku vodljivosti i neka druga svojstva. Čestice punila moraju biti jako dobro dispergirane u matrici, kod nesimetričnih čestica bitna je i orijentacija čestica punila.

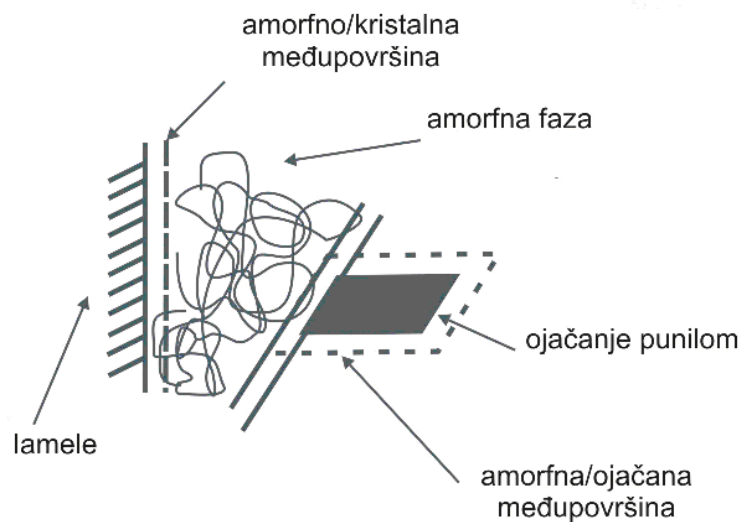
Poznato je da mineralna punila poboljšavaju krutost polimera, smanjuju žilavost i povećavaju toplinsku stabilnost polimernih materijala.

Umiješavanje kalcij karbonata, talka, silike i drugih mineralnih punila u termoplaste često se koristi kod preradbe polimernih materijala u cilju modifikacije svojstava novih polimernih materijala, kao i zbog smanjenja troškova proizvodnje. Čimbenici koji utječu na

svojstva takvih sustava su priroda polimera, veličina mineralnih čestica kao i njihova raspodjela, disperzija i orijentacija čestica u polimernoj strukturi.

Interakcije između mineralnih čestica i makromolekulnih lanaca morju biti prisutne na cijeloj međupovršini ⁴⁶. Pločasti (lamelarni) talk sa pravilno definiranom geometrijom, često se odabire ⁴⁷ kao pogodno punilo i kao ojačavalo u polimernoj matrici ⁴⁸.

Kod djelomično kristalnih polimernih sustava dodatak punila dovodi do pojave nukleacijskog učinka usljed kojeg dolazi do porasta stupnja kristalnosti. Punila mogu utjecati na kristalnu strukturu polimera koja je određena udjelom amorfne i kristalne faze, te veličinom i sredenošću kristala. Ali ne treba zanemariti i amorfni karakter polimernih segmenata koji su bliži površini čestica talka, slika 23.



Slika 23. Shematski prikaz interakcija između djelomično kristalnog polimera i čestica punila.

Polimerni materijali s dodatkom punila imaju vrlo široku primjenu. Ukupna potrošnja punila samo u Europi se procjenjuje na 4,8 milijuna tona, tablica 1.

Tablica 3. Potrošnja određenih punila u Europi 2007.god.

PUNILO	KOLIČINA
Ugljik	2,000,000
Prirodni kalcij karbonat i dolomit	1,500,000
Aluminij hidroksid	250,000
Precipitirana silika	225,000
Talk	200,000
Kaolin i glina	200,000
Fumed silika	100,000
Kristobalit, kvarc	100,000
Precipitirani kalcij karbonat	75,000
Pečena glina	50,000
Magnezij hidroksid	20,000
Volastonit	20,000
Drvo i vlakna	20,000

Svojstva polimernih materijala u koja su dodana punila ovise o karakteristikama samog punila neke od njih su kemijski sastav punila, oblik čestica punila, slobodna energija površine, tvrdoća itd.

Dodatkom punila može doći do nastajanja heterogene strukture kao posljedica aglomeracije čestica punila u odnosu na homogenu raspodjelu čestica, kod koje je za očekivati bolja svojstva. Interakcije punilo-punilo dovode do nastajanja aglomerata u sustavu, dok interakcije matrica-punilo dovode do nastanka međusloja.

Sekundarne, van der Waalove sile igraju ključnu ulogu u razvoju i vrsti interakcija. Najvažniji utjecaj čestica punila je njihov nukleacijski učinak. Dodatak talka u trigonalnu (β) kristalnu strukturu PP dovodi do promjene kristalne strukture u cjelini, viša temperatura kristalizacije monoklinične (α) kristalne strukture sprječava nastajanje β modifikacije.

Mehanička svojstva polimera u koja su dodana punila ovise o veličini, obliku i raspodjeli čestica punila. Općenito veće čestice punila dovode do pogoršanja svojstava, promjene oblika (deformacije) i loma materijala. Sitnije čestice imaju veću specifičnu površinu koja uvjetuje bolji kontakt između matrice i punila i samim time bolju adheziju, odnosno poboljšana svojstva. Međutim, manje čestice punila mogu imati sklonost aglomeraciji (nakupljanju). Kao posljedica nakupljanja čestica punila dolazi do lošije homogenosti, krutosti i male savojne žilavosti.

Određivanjem slobodne energije površine punila može se dobiti uvid u interakcije matrica-punilo i punilo-punilo. Obradom površine punila može se utjecati na promjenu navedenih interakcija.

Kod površinski neobrađenih punila poboljšana je disperzija, ali su smanjene interakcije matrica-punilo, dok se kemijskim ili fizikalnim postupcima obrade punila dovodi do poboljšanja čvrstoće materijala.

Čestice punila s obzirom na oblik mogu imati kuglastu (sferičnu) ili ravnu (pločastu) geometriju. Punila s ravnom (pločastom) geometrijom poput talka, tinjca (mica) ili slojevitih silikata imaju veću čvrstoću nego punila s kuglastom geometrijom.

Nedovoljna čistoća punila dovodi do promjene boje proizvoda i ograničene primjene punila. Tvrdoća punila ima utjecaj na habanje uređaja za procesiranje (pripremu materijala). Toplinska svojstva punila razlikuju se od toplinskih svojstava polimera uslijed čega može doći do nastanka toplinskih naprezanja, što loše utječe na svojstva materijala

Jakost adhezije između dvije čestice određena je njihovom veličinom i energijom na površini, tj.

$$F_a = \frac{3}{2} \pi W_{AB} R_a \quad (34)$$

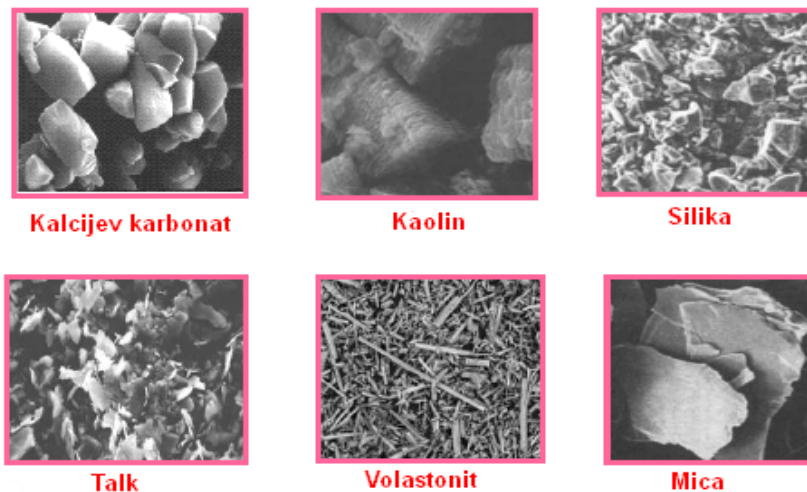
gdje F_a predstavlja adheziju između čestica, W_{AB} površinski rad adhezije i $R_a = R_1 R_2 / (R_1 + R_2)$ predstavlja efektivni radijus za čestice različite veličine.

Međupovršinske interakcije igraju odlučujuću ulogu u određivanju mehaničkih svojstava polimera u koja su dodane čestice punila, ali jako utječu i na preradljivost materijala.

U polimernim materijalima bez i s dodatkom čestica punila dolazi do nastajanja različitih interakcija. Razlikuju se dva slučaja interakcija : kovalentne veze, koje rijetko nastaju spontano, ali mogu nastati obradom površine i sekundarne van der Waalove sile koje uvijek djeluju između komponenti. Najvažnije primarne sile su ionske, kovalentne i metalne veze. Veze nastale ovim silama su vrlo jake, njihova jačina iznosi između 60 i 80 kJ / mol za kovalentne i 600 -1200 kJ / mol za ionske veze. Sekundarne veze nastale su van der Waals – ovim silama ,odnosno dipol-dipol interakcijama (Keesom), dipol induciranim interakcijama (Deby) i disperzijskim interakcijama (London) . Takve interakcije mnogo su slabije, njihova jačina je između 20 i 40 kJ/mol. Vodikova veza predstavlja prijelaz između ove dvije skupine interakcija po karakteru i jačini.

Dodatkom manje količine punila sitnijih čestica punilo se može fino dispergirati u matrici.

Neka od važnijih punila su: kalcijev karbonat (kreda) , staklena vlakna, talk, kaolin i tinjac (mica), slika 24. Punila u obliku vlakana također se često koriste, npr. čestice drva, staklena vlakna i ugljikova vlakna ⁴⁹.



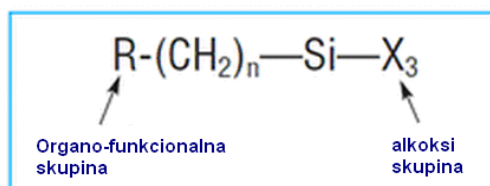
Slika 24. Mikrofotografije najčešće korištih punila

5.3.1. Modifikacija površine punila

Kako bi se poboljšale interakcije na međupovršini polimer-punilo i ostvarila bolja adhezija među fazama površina punila obrađuje se različitim sredstvima za vezivanje.

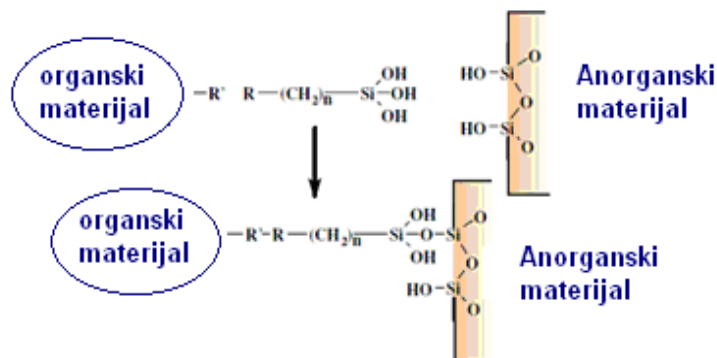
Modifikacija površine punila sredstvima za vezivanje ima za posljedicu bolja svojstva materijala. Kao sredstva za vezivanje između ostalih koriste se i silani.

Na slici 25 prikazana je opća formula silana; na centralni silicijev atom vezane su dvije funkcionalne (reaktivne) skupine; alkoksi ili aciloksi skupina (X) koja može biti kloro, metoksi, etoksi, metoksietoksi, itd. i organo-funkcionalna skupina (R) koja može biti vinilna, amino, kloro, epoksi, itd.



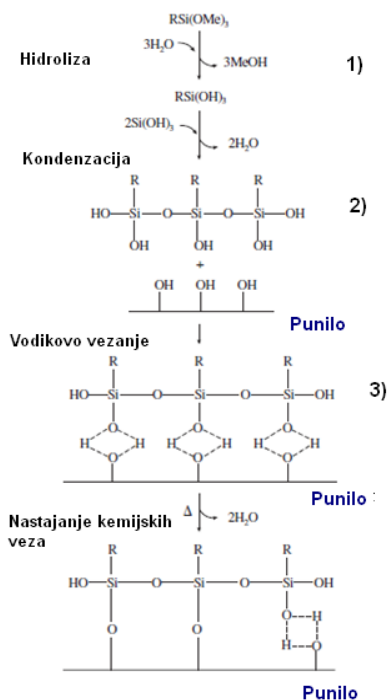
Slika 25. Opća formula silana.

Silani imaju sposobnost stvaranja trajne veze između organskih-polimera (organo-funkcionalne skupine) i anorganskih materijala-punila (alkoksi skupine), slika 26.



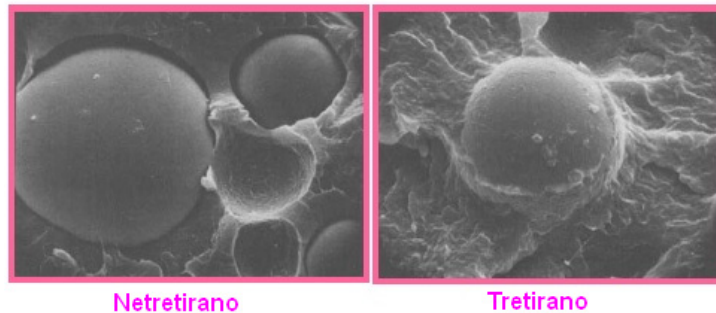
Slika 26. Veza između organskog i anorganskog (punilo) materijala ostvarena silanom.

Mehanizam vezivanja silana na punilo (slika 27) može se opisati na slijedeći način: u prvom stupnju u reakciji hidrolize reagiraju tri nestabilne alkoksi skupine silana stvarajući silanole i alkohol (1), nakon čega se u drugom stupnju reakcijom kondenzacije (2) silanoli vodikovim vezama povezuju s OH skupinama prisutnim na površini punila pri čemu nastaju silikonske veze između silana i punila, uz oslobađanje vode (3).



Slika 27. Mehanizam vezivanja silana na punilo.

Dodatkom talka u polipropilen (PP/talk kompozit) čestice talka se ponašaju kao centri nukleacije PP-a, te utječu na količinu i tip nastalih kristalnih domena. Obradom talka sa silanima za očekivati je bolju disperziju i adheziju na međupovršini matrica-punilo u PP/talk kompozitu, slika 28. Općenito, zbog izmjene površine punila može se dobiti fina sferolitna mikrostruktura. Modificiranjem površine punila sa silanima očekuje se i pravilan raspored segmenata makromolekule, odnosno bolja kristalnost.



Slika 28. Razlika u adheziji između silanom obrađenog i neobrađenog punila

6. POLIOLEFINSKE MJEŠAVINE

Poliolefini se ubrajaju u najveću skupinu komercijalnih termoplasta. Spadaju u polimere s kompleksnom makromolekulnom strukturom, a karakterizira ih široka raspodijela molekularnih masa zbog razlike u građi kratkih i dugih bočnih lanaca i visoke kristalnosti, velikog broja sferolitnih kristala različite orijentacije. Imaju nisku gustoću koja ima utjecaj na njihova primjenska svojstva ⁵⁰.

Svojstva značajna za miješanje u talini su izvrsna dielektrična svojstva, nepolarost, velika viskoznost taljevine kao i velika elastičnost i čvrstoća taljevine ⁵¹.

Staklasti prijelaz poliolefina, uz iznimku polipropilena, javlja se na niskim temperaturama. Poliolefinske mješavine pokazuju karakteristična svojstva makromolekulne nekompatibilnosti sa strukturom koja se sastoji ili od nabubrenih sferolita s niskokristalnom komponentom ili od globula, odnosno, fibrila.

Reološka svojstva taljevina poliolefina predstavljaju osnovne čimbenike u oblikovanju nadmolekulne strukture njihovih mješavina kao i u preradbenim i primjenskim svojstvima.

Reološke karakteristike imaju utjecaj na miješanje poliolefina u taljevini, u svrhu postizanja željenih uporabnih i preradbenih svojstava ⁵².

Omjer reoloških svojstava komponenata određuje rezultate miješanja, tj. finoću disperzije manjih komponenata. Dobro poznavanje reoloških karakteristika kao što su brzina smicanja ili naprezanja je vrlo važno u predviđanju ili modeliranju svojstava mješavine i/ili tijekom procesa miješanja. Fizikalne karakteristike značajne za miješanje su površinska napetost taljevina poliolefina i međufazna površina.

Mjerenje reoloških svojstava poliolefinskih taljevina provodi se u funkciji brzine i naprezanja. Viskoznost rastaljenih poliolefina ⁵³ određuje se uporabom kapilarnih ili rotacijskih viskozimetara i laboratorijskih ekstrudera, te se može se dobiti iz krivulje viskoznosti:

$$\log \eta = B_0 + B_1 \log \dot{\gamma} + B_2 \log^2 \dot{\gamma} \quad (35)$$

gdje je: η - viskoznost taline u ravnoteži sa smičnom brzinom

B_0 - standardna viskoznost pri $\dot{\gamma}_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ odnosno $\eta^0 = 10^{B_0}$

B_1 - ovisnost smične brzine o viskoznosti kada je $B_2 = 0$

Za aproksimaciju se koristi metoda najmanjih kvadrata. Aproksimacija se može proširiti uključujući utjecaj temperature, hidrostatskog tlaka i sastava kao i utjecaje njihovih interakcije.

Kao čimbenici koji utječu na preradljivost mješavina, kao i sam utjecaj preradbe na strukturu mješavina mogu se izdvojiti 1) preradljivost ovisi o mikrostrukturi komponenata u mješavini (prosječnoj molekularnoj masi i raspodjeli molekularnih masa , razgranatosti...) i makrostrukturi komponenata (njihovom obliku i veličini), 2) ponašanje mješavina tijekom preradbe ovisi o mehaničko-kemijskim procesima i smicanju u uređjima za preradbu. Dok se prvo može dovoljno dobro kontrolirati stabilizatorima, utjecaj smicanja ovisi o toplinsko-reološkim čimbenicima ⁵⁴.

Pri preradbi dolazi do promjene u nadmolekulnoj strukturi mješavina koje se mogu podijeliti u tri glavne skupine:

1. Strukturne promjene koje nastaju uslijed orijentacije, na koje se dalje može utjecati toplinskom obradom taline
2. Strukturne promjene zbog nastajanja fibrilnih i/ili lamelnih oblika
3. Preraspodjela komponenata mješavina zbog smičnog toka, ovakav tip strukturne promjene dovodi do poteškoća pri oblikovanju poliolefina prešanjem

Navedene promjene često djeluju paralelno uslijed čega može doći do smanjenja raspodjele molekularnih masa mješavine i stvaranja razgranate strukture ⁵⁵.

Kod procesa preradbe nužno je poznavati način preradbe i potrebno je optimirati procesne parametre. Svojstva heterogenih poliolefinskih mješavina pokazuju nelinearnu ovisnost o sastavu, stupnju orijentacije u tijeku toplinske preradbe i dodatku odgovarajućih dodataka ⁵⁶.

6.1. Komercijalno važne polimerne mješavine

6.1.1. Polistiren visoke žilavosti (PS-HI)

Polistiren pokazuje dobru preradljivost, rasteznu čvrstoću, dobre toplinske kao i električne karakteristike, međutim lomljivost ograničava njegovu upotrebu kao visoko kvalitetnog proizvoda. Polistiren čija je savojna žilavost modificirana dodatkom gume može se proizvesti mehaničkim miješanjem komponenata pri kontroliranim uvjetima.

Mehaničko miješanje PS s PB nije učinkovito, bolji način modifikacije je dodatak termoplastičnih elastomera, kao npr. SBS (styrene/butadiene/styrene - stiren/butadien/stiren-blok-kopolimer) ili SEBS (styrene/ethylene-block-styrene/butadiene - stiren/etilen-blok-stiren-butadien). Komercijalni HIPS sadrži 3 - 12% polibutadiena veličine čestica od 1 do 5 nm. Za razliku od običnog polistirena koji je tvrd i lomljiv modificirani polistiren je žilav.

Svojstva HIPSa kontroliraju se količinom i tipom elastomernog materijala, raspodjelom veličine čestica, volumenom elastomerne faze, stupnjem umreženja kao i molekulnim karakteristikama PS matrice. Većina tipova HIPSa sadrži 5-7% elastomera što čini ukupni volumni iznos od 20-30%.

Za dobivanje optimalne žilavosti potrebna je veličina čestica od nekoliko mikrometara. Dodatak elastomerne faze u PS matricu poboljšava ne samo savojnu žilavost

nego utječe i na druga svojstva u usporedbi s kopolimerom stirena. Malo se smanjuje modul elastičnosti, rastezna čvrstoća i krutost, dok raste istežanje i viskoznost taljevine.

6.1.2. Akrlonitril/butadien/ stiren (ABS) polimer

Akrlonitril/butadien/ stiren spada u skupinu termoplasta s matricom stiren-akrlonitrila (SAN) i dispergiranim elastomernim česticama. Kao i u slučaju HIPSa ABS se dobiva mehaničkim miješanjem pojedinih komponenata. Najčešći tip ABSa sadrži oko 21-27% akrlonitrila, 12-25% butadiena i 54-63% stirena.

Stirenska komponenta pridonosi dobroj preradljivosti i krutosti konačnog ABSa, butadien povećava savojnu žilavost, dok akrlonitril poboljšava kemijsku i toplinsku postojanost. Ovakav dvofazni sastav gdje su elastomerne čestice dispergirane u matrici SANa pokazuju morfologiju sličnu onoj kod HIPSa, ali s manjom veličinom čestica nego kod HIPSa.

ABS polimeri pokazuju odlično svojstvo žilavosti uz dobru toplinsku i kemijsku postojanost i visoki modul elastičnosti.

Osnovna namjena ovog polimera je za proizvodnju električnih aparata za kućanstvo, automobilske dijelove, komponente u telefonima, električnih aparata, cijevi i dr.

6.1.3. Poli(2,6 dimetil-1,4 fenilen oksid/ Polistiren visoke žilavosti (PPO/HIPS)

Polifenil oksid je polimer s visokom toplinskom postojanošću, odličnim električnim svojstvima i visokom otpornošću na kiseline i lužine. Zbog visoke viskoznosti taljevine PPO se miješa s polimerima stirena u cilju poboljšanja reoloških svojstava potrebnih za njegovu preradljivost.

Žilavost PPOa raste dodatkom HIPSa kao modifikatora pri čemu se smanjuje viskoznost PPOa. Dobra mješljivost PPO/PP mješavine omogućava pripremu mješavina u velikom omjeru sastava i s dobrim primjenskim svojstvima konačnog materijala.

Mješavine PPO s ABS, PA ili PC koje posjeduju svojstvo visoke žilavosti primjenjuju se za proizvodnju u elektro i automobilske industriji.

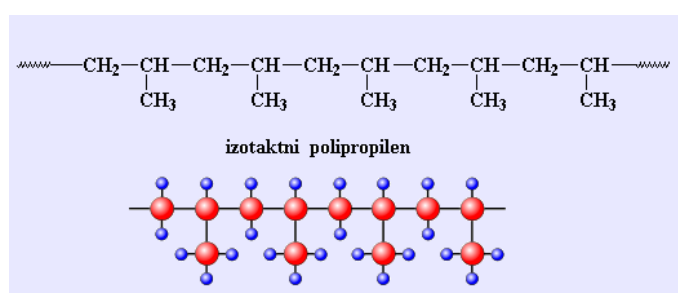
6.1.4. Polipropilen (PP) /Kaučuk

Polipropilen, PP, je linearni polimer koji ima široku primjenu u svakidašnjem životu zbog svoje strukture koju karakteriziraju dobra fizikalna, kemijska, mehanička, toplinska i električna svojstva.

Po strukturi polipropilen je vinilni polimer sličan polietilenu s tom razlikom što on na svakom drugom atomu u osnovnom lancu ima vezanu metilnu skupinu.

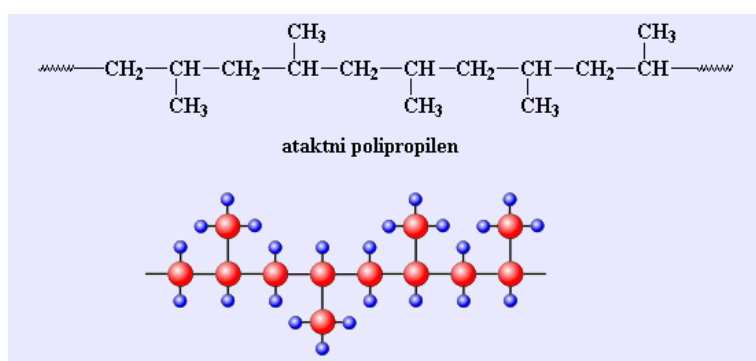
Metilne skupine na polipropilenskom lancu mogu biti smještene:

a) izotaktno - kod čega se sve metilne skupine nalaze na istoj strani lanca



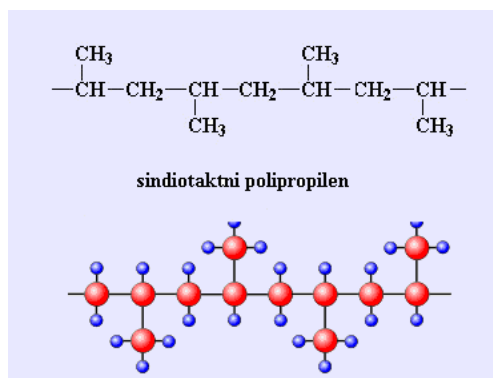
Slika 29. a) Strukturni prikaz izotaktnog polipropilena

b) ataktno - kod čega se metilne skupine poredaju slučajno



Slika 29. b) Strukturni prikaz ataktonog polipropilena

c) sindiotaktno - kod čega su metilne skupine pravilno naizmjenično poredane



Slika 29. c) Strukturni prikaz sindiotaktnog polipropilena

Polipropilen ima veliku električnu i kemijsku otpornost na višim temperaturama. Manje je udarne žilavosti od PE, a to svojstvo može se poboljšati dodatkom punila ili umješavanjem u polimerne mješavine s elastomerima i zato nalazi primjenu u mnogim granama industrije .

Nedostatak propilena je mala udarna žilavost, posebno na temperaturama nižim od sobne. Čisti polipropilen je izvrstan električni izolator zahvaljujući nepolarnom karakteru svojih makromolekula. Kao i većina kristalnih poliolefina, polipropilen je vrlo stabilan prema djelovanju vode, organskih otapala, maziva i drugih reagensa, a prema anorganskim kemikalijama postojan je do 120°C.

Neotporan je prema jakim oksidansima zbog čega je podložan oksidacijskoj degradaciji, posebno pri povišenim temperaturama kojima je izložen tokom preradbe.

Od posebne praktične važnosti su PP/EPM (etilen/propilenski kaučuk) mješavine.

Ove mješavine s niskim sadržajem EPMA se upotrebljavaju kao PP visoke žilavosti, mješavine s visokim sadržajem EPMA mogu se koristiti kao termoplastični elastomeri. Dodatak čestica kaučuka u PP matricu povećava njegovu savojnu žilavost, ali smanjuje rasteznu čvrstoću, krutost i toplinsku postojanost.

Polipropilen nalazi svoju najveću primjenu u automobilskoj industriji.

6.1.5. Mješavine polikarbonata (PC)

Polikarbonati su poliesteri ugljične kiseline i dihidroksi spojeva, a komercijalni proizvodi su plastomerni materijali, linearnih makromolekula na osnovi 2,2-bis(4-hidroksifenil)propana (bisfenol A).

Polikarbonati su bezbojni, prozirni, amorfni materijali visokog sjaja površine, relativno visoke toplinske postojanosti pa se mogu stalno upotrebljavati pri temperaturama do 120°C, bez obzira na visoke temperaturne promjene.

Kao materijal pokazuje dobru krutost, otpornost na UV zračenje (ali vremenom žuti), otpornost na abraziju, bojiv je, no također ima i ograničenja u uporabi: mehanička svojstva mu slabe nakon dužeg izlaganja vlazi iznad 60°C, sporo gori, imaju slabu otpornost na benzin i vlagu.

Polikarbonati pokazuju tri ključna svojstva: čvrstoću, prozirnost i toplinsku otpornost. Ova svojstva u kombinaciji s velikom dimenzijskom stabilnošću i električnom otpornošću, vode širokoj primjeni (automobilski dijelovi, električni dijelovi, optički materijali i medicinska oprema). No, preradba polikarbonata nije jednostavna, a poboljšavajući mu preradljivost, smanjuje mu se čvrstoća, a time i primjena.

Polikarbonati se mogu miješati s raznim gumama kao što su, ABS, stiren-kopolimeri te također sa termoplastičnim elastomerima kao što je termoplastični poliuretan i poli(ester-eter) elastomer. PC/ABS mješavine su materijali s odličnom kombinacijom termičkih svojstava, poboljšane preradljivosti i prihvatljivom cijenom koštanja. PC/ABS mješavine koriste se u automobilskoj industriji i drugim konstrukcijskim primjenama.

6.1.6. Polivinil klorid (PVC)/Kaučuk

Polivinil klorid je jedan od važnijih polimera za masovnu primjenu s dobrom kemijskom otpornošću i postojan je na gorenje. Međutim bez modifikacije praktički nije preradljiv i posjeduje vrlo loša mehanička svojstva i malu toplinsku postojanost. Zbog toga se u PVC dodaju različiti dodatci kao što su maziva, stabilizatori i modifikatori žilavosti.

Najčešće se u PVC dodaju klorirani polietileni, etilen-vinil acetilni kopolimeri, stiren-metilen metacrilati, cijepljeni elastomeri, vinilni kaučuk i poliakrilati. Ovi polimeri su izmiješano zajedno s drugim dodacima. Uvjeti miješanja su vrlo bitni za kontrolu morfologije i konačnih svojstava mješavina. Veliki broj proizvoda od PVCa visoke žilavosti koristi se u svakidašnjem životu.

Zbog niske cijene koštanja i mogućnosti modifikacije ovaj najstariji polimer ostaje jedan od najvažnijih sintetskih materijala.

6.1.7. Mješavine poliamid (PA)/Kaučuk

Karakteristika PA polimera je niska žilavost na niskim temperaturama.

Za modifikaciju svojstava PA koristi se miješanje u taljevini u prisustvu kiselina ili elastomera koji sadrže anhidrid. Tijekom miješanja dolazi do reaktivne kompatibilizacije. Skupine anhidrida maleinske kiseline reagiraju s amino skupinom PA pri čemu na međupovršini nastaju cijepljeni kopolimeri. Koriste se EPDM (etilen/propilen/diensi kaučuk), SEBS ili BR (butadienski kaučuk). Dobiva se morfologija u kojoj su prisutne dispergirane čestice kaučuka veličine 0,001-0,1 μm .

Za proizvodnju konstrukcijski materijala kao što su PA/PP, PA/ABS ili PA/PPO mješavine također se koristi kompatibilizacija bazirana na reakciji anhidrida i amino skupine. .

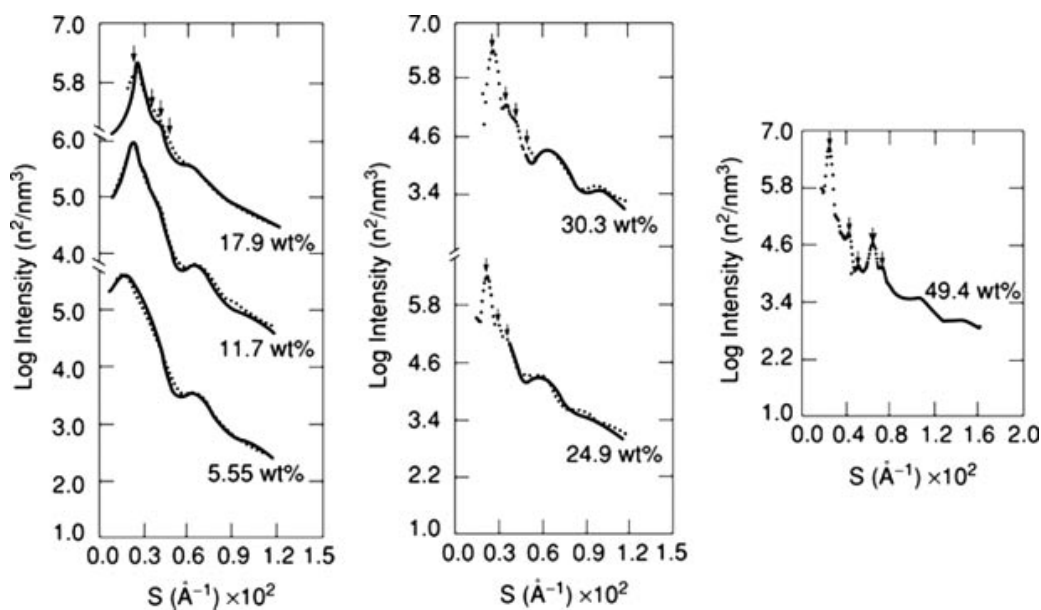
7. ODREĐIVANJE STRUKTURE POLIMERNIH MJEŠAVINA

Svojstva polimernih mješavina određena su njihovom strukturom, strukturom komponenata u mješavini i morfologijom konačne mješavine.

Tehnike koje se koriste za karakterizaciju ovih različitih strukturnih parametara uključuju: WAXS, SAXS, SEM, TEM, LS, DSC, DMA itd.

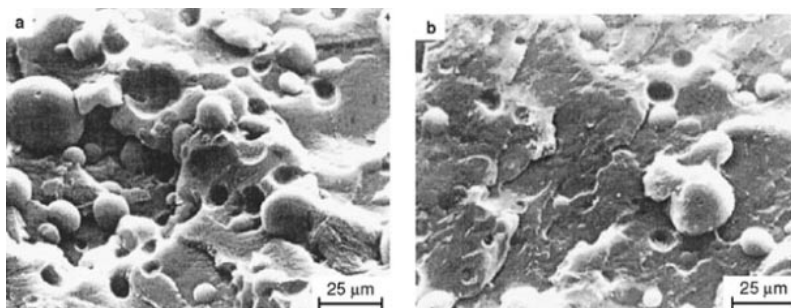
Tehnika raspršenja rendgenskog zračenja pod velikim kutom (Wide angle X-ray scattering) **WAXS** koristiti se za određivanje kristalnosti u djelomično kristalnim polimerima, stupanja kristalnosti, kao i dimenzija kristalita.

Tehnikom raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom (Small-angle X-ray scattering) **SAXS** može se odrediti nadmolekulna struktura, kao što je uređenost dvofazno separirane strukture u blok kopolimerima, struktura micela itd. ,slika 32.

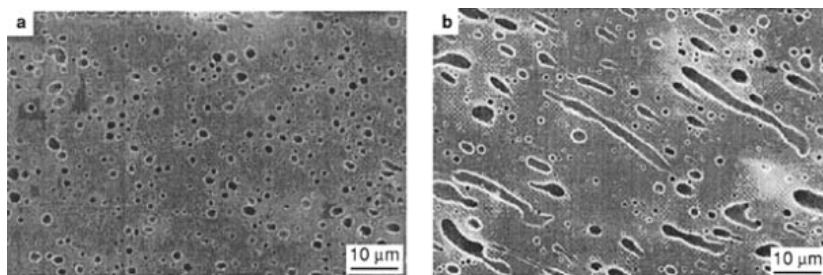


Slika 32. SAXS krivulje SB blok kopolimera u PS homopolimeru, uz različiti udio SB.

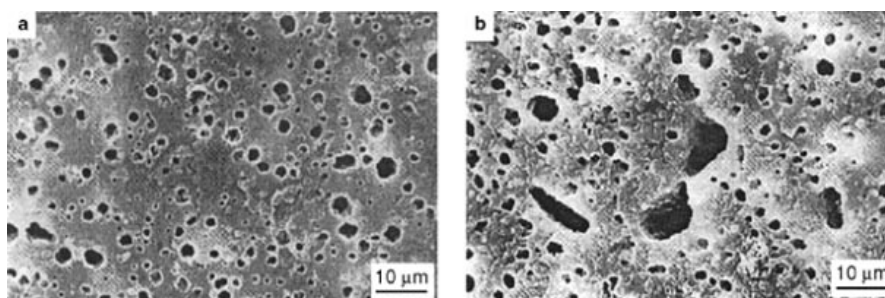
Tehnike elektronske mikroskopije su vrlo korištene i brze tehnika za određivanje morfologije polimernih mješavina. Jedna često korištenih mikroskopskih tehnika je elektronska pretražna mikroskopija (Scanning Electron Microscopy) **SEM** kojom se određuje veličina i oblik čestica u polimernoj mješavini, kao i adhezija između komponenata u mješavini (slika 33), može se brzo proučavati utjecaj uvjeta procesiranja na morfološku strukturu kao i homogenost mješavina, slika 34,35.



Slika 33. SEM mikrofotografije površine HDPE/HIPS (80/20) mješavine s koncentracijom kopolimera od a) 0 mas% i b) 5 mas% mješavine.



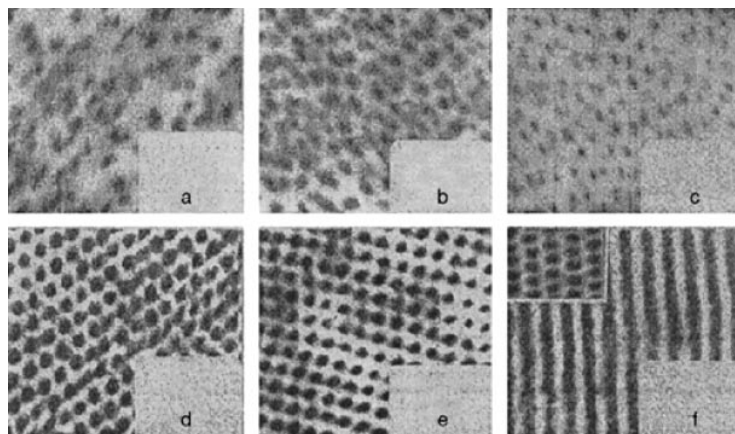
Slika 34. Fazna struktura mješavine PP/PS/SBS (71/24/5) miješane u ekstruderu na 250°C 2 min. a) male čestice b) velike čestice.



Slika 35. Fazna struktura mješavine PP/PS/SBS (71/24/5) miješane u ekstruderu na 250°C 20 min. a) male čestice b) velike čestice.

Kod tehnike transmisijske elektronske mikroskopije (Transmission electron microscopy) **TEM**) uzorci polimera trebaju se obojiti s OsO₄ ili RuO₄ kako bi se dobio dobar kontrast. Uzorci koji se analiziraju moraju biti vrlo tanki.

TEM je puno osjetljivija tehnika od SEM i pruža veće mogućnosti za karakterizaciju npr. TEM se može odrediti lokalizacija blok kopolimera upotrebljenog kao kompatibilizatora u mješavinama nemješljivih polimera, slika 36.



Slika 36. TEM mikrofotografije SB blok kopolimera u PS homopolimeru ,udio SB (a) 5.55 mas%, (b) 11.7 mas.%, (c) 17.9 mas%, (d) 24.9 mas%, (e) 30.3 mas% i f) 49.4 mas%.

Sobzirom da su polimerne mješavine kompleksni sustavi kombinacija različitih tehnika za potpuni prikaz njihove strukture je od velikog značaja.

VJEŽBA 1

Priprava polimernih mješavina umješavanjem u ekstruderu

Zadatak

1. Primjenom ekstrudera Rondol 21mm LAB TWIN pripremiti polimernu mješavinu elastomer/plastomer u omjeru 60/40 bez i s dodatkom punila.

Uvjeti ekstrudiranja su sljedeći:

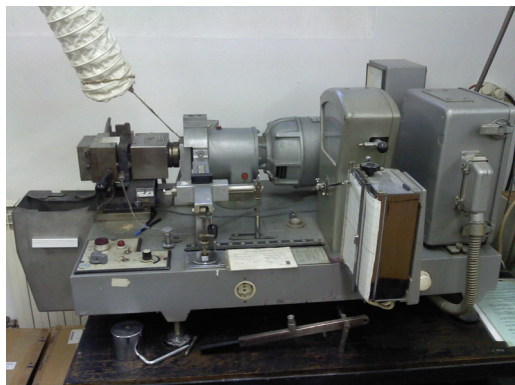
Temperatura: 170 °C, 180 °C, 180 °C, 200 °C, 200 °C, 200 °C

Brzina vrtnje: 60 do 80 min⁻¹



Rondol 21mm LAB TWIN

2. Pripremiti mješavinu elastomer/plastomer u omjeru 60/40 u laboratorijskoj gnjetilici Brabender, uz brzinu miješanja od 60 min⁻¹, pri temperaturi od 190°C .



Brabender gnjetilica

VJEŽBA 2.

Priprava uzoraka elastomer/plastomer prešanjem

Iz pripravljenih granula mješavina pripremiti uzorke (epruvete) primjenom

a) injekcijske preše Rondol , High Force 5 na temperaturi od 190, 205 i 195°C.



b) prešanjem granula u kalupu pri temperaturi od 190°C, na preši Dake Model 44-226.



VJEŽBA 3.

Karakterizacija mješavina tehnikom diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC)

Zadatak

Primjenom tehnike Diferencijalne pretražne kalorimetrije (DSC) provesti karakterizaciju polimernog materijala pripremljenog umješavanjem u ekstruderu.

1. Na osnovu dobivenog DSC termograma za polimernu mješavinu bez i s dodatkom mineralnog punila odrediti karakteristične toplinske prijelaze, % kristalnosti i toplinsku stabilnost.
2. Odrediti (identificirati) polimerni materijal.

DSC mjerenje provesti na instrumentu Mettler Toledo, prema metodi kako slijedi:

- hlađenje od 25 °C do -100°C
- izotermno 5 min na -100°C
- zagrijavanje od -100°C do 190°C
- brzina zagrijavanja 10°C/min

uz masu uzorka od 10 mg. Hlađenje na niske temperature s tekućim dušikom.

$$X_c = (\Delta H_m^0 / \Delta H_m^{100}) \cdot 100$$

$$\Delta H_m^{100} (\text{PP}) = 165 \text{ J/g}$$



Slika 6. DSC analizator 822°

VJEŽBA 4.

Karakterizacija mješavina tehnikom dinamičko mehaničke analize (DMA)

Zadatak

Primjenom tehnike dinamičke mehaničke analize (DMA) provesti karakterizaciju polimernog materijala pripremljenog umješavanjem u dvopužnom ekstruderu.

1. Provesti karakterizaciju polimernog materijala.
2. Na osnovu modula gubitka u ovisnosti o temperaturi (E''/T) i modula pohrane u ovisnosti o temperaturi (E'/T) odrediti mješljivost sustava preko T_g -a i krutost kod temperature od 25°C.

Dinamičko mehanička analiza (DMA)

DMA mjerenja provesti na DMA analizatoru DMA 983 proizvođač TA instruments, odrediti primarne viskoelastične funkcije, modul pohrane E' , modul gubitka E'' . Mjerenja provesti na konstantnoj frekvenciji od 1 Hz uz amplitudu od 0,5 mm. Brzina zagrijavanja 5°C/min, a temperaturno područje od -100°C do 200°C. Dimenzije uzorka 20,00 x 13,00 x 1,00 mm. Tekući dušik za hlađenje na niske temperature.



DMA analizator

VJEŽBA 5.

Termogravimetrijska analiza (TGA)

Zadatak

Primjenom tehnike Termogravimetrijske analize (TGA) provesti karakterizaciju mješavina bez i s dodatkom talka kao kompatibilizatora pripremljenih umješavanjem u dvopužnom ekstruderu.

Iz dobivenih TG/DTG krivulja odrediti:

- a) temperature razgradnje (početnu i maksimalnu)
- b) gubitak mase
- c) toplinsku stabilnost mješavina

Mjerenja provesti na instrumentu TGA Q 500 2910 (TA Instruments)

- brzina zagrijavanja 10°C/min.
- masu uzorka 10 mg
- temperaturno područje 25°C do 700 °C
- u struji dušika



TGA analizator Q500

POPIS SIMBOLA

ΔG_{mij}	Gibbs-ova energija miješanja
ΔH_{mij}	entalpija miješanja
ΔS_{mij}	entropija miješanja
μ_i	kemijski potencijal komponente i
v_i	volumni udio komponente i
χ	parametar interakcije
δ	parametar topljivosti
X_t	relativna kristalnost u vremenu t
k	Avramijeva konstanta brzine kristalizacije
n	Avramijev eksponent
t_0	vrijeme početka kristalizacije
t_∞	vrijeme završetka kristalizacije
ΔH_t	toplina potrebna za kristalizaciju u vremenu t
ΔH_∞	ukupna toplina potrebna za proces kristalizacije
η	viskoznost taljevine u ravnoteži sa smičnom brzinom
B_0	standardna viskoznost pri $\dot{\gamma}_0=1 \text{ s}^{-1}$ odnosno $\eta^0=10^{B_0}$
B_1	ovisnost smične brzine o viskoznosti kada je $B_2=0$

LITERATURA

1. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamic and Rheology*, Hanser Publishers, Munich, 1989.
2. O.Olabisi, L.Bobeson;M.T. Shaw, *Polymer-polymer miscibility*, Academic press, Inc.,New York,1979.
3. D.R.Paul, S.Newman,Eds.,*Polymer Blends, Vols.I,II*, Academic Press,Inc. New York,1978.
4. J.Coleman, F.Graf,P.C. Painter, *Specific interactions and the miscibility of polymer blends*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.1991.
5. I.C.Sanchez, *Physics of polymer surfaces and interfaces*, Butterworth-Heiemann, Boston, MASS., 1992.
6. D.R. Paul, *Adv Chem Ser* **211** (1968) 3
7. M. Gordon, J.S.Taylor, *J Appl Chem* **2** (1952) 493
8. T.G. Fox, *Bul AmPhys Soc* **2** (1956) 123
9. D.R. Paul, S. Newman, *Polymer Blends*, Academic Press, New York,1978.
10. O. Olabisi, L.M. Robeson, M.T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic
11. C.B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publisher,London, 1977.
12. H.L. Chen, S.F. Wu, T.L. Lin , G.M. Wu , *Polym J* **34** (2002) 356
13. H.L. Chen, L.J. Li , T.L. Lin , *Macromolecules* **31** (1998), 2255
14. X.Zhang,X.Tingxiu,Y.Guisheng: *Polymer* **47** (2006) 116-2126
15. X.F.Lu,J.N.Hay: *Polymer* **42** (2001) 9423-9431
16. M.C. Tobin, *J Polym Sci, Polym Phys* **12** (1974) 399
17. M.C. Tobin, *J Polym Sci, Polym Phys* **14** (1976) 2253
18. C. Tobin, *J Polym Sci, Polym Phys* **15** (1977) 2269
- 19 A.Y. Malkin, V.P. Beghishev, I.A. Keapin, S.A. Bolgov, *Polym Eng Sci* **24** (1984) 1396
- 20.E. Urabanovici, E. Segal, *Thermochim Acta* **171** (1990) 87
21. A.Jeziorny: *Polymer* **19** (1978) 1142
22. T.Ozawa: *Polymer* **19** (1978) 1142
23. T.Ozawa: *Polymer* **12** (1971) 150
24. T.X.Liu, Z.S.Mo,S.E.Wang, H.F.Zhang: *Polym.Eng.Sci.* **37** (1997) 568
25. D. Mathur, R. Hariharan, and E. B. Neuman, *Polymer* **40**, (1999) 6077

26. S. B. Chun and C. D. Han, *Macromolecules* **32**, (1999) 4030
27. R. B. Thompson and M. W. Matsen, *J. Chem. Phys.* **112**, (2000)6863
28. E. A. Eastwood and M. D. Dadmun, *Macromolecules* **35**, (2002) 5069
29. M. D. Dadmun, *Macromolecules* **33**, (2000) 9122
30. G. P. Hellmann and M. Dietz, *Macromol. Symp.* **170**, (2001) 1
31. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, Inc., New York, 1982.
32. J. Li and D. Favis, *Polymer* **43**, (2002) 4935
33. N. Marin and D. Favis, *Polymer* **43**, (2002) 4723
34. R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **20**, (1982) 2209
35. R. Fayt, R. Jerome, and Ph. Teyssie, *Polym. Eng. Sci.* **27**, (1987) 328
36. L. A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamic and Rheology*, Hanser Publishers, Munich, 1989.
37. D. R. Paul, J. W. Barlow, and H. Keskula, in J. I. Kroschwitz, ed.-in-ch, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 2nd ed., Wiley-Interscience, New York, 1985.
38. S. Datta and D. J. Lohse, *Polymeric Compatibilizers*, Carl Hanser Verlag, Munich 1996, pp. 41–59.
39. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Dekker, Inc., New York, 1982.
40. L. Leibler, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **16**, (1988) 1
41. D. Broseta, G. H. Fredrickson, E. Helfand, and L. Leibler, *Macromolecules* **23**, (1990) 132
42. L. Leibler, H. Orland, and J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.* **79**, (1983) 3550
43. D. Mathur, R. Hariharan, and E. B. Neuman, *Polymer*
44. W. E. Baker, C. Scott, and G. H. Hu, eds., *Reactive Polymer Blending*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2001.
45. S. Al Malaika, ed., *Reactive Modifiers for Polymers*, Chapman & Hall, London, 1997, pp. 84–159.

46. Karger-Kocsis : Polypropylene, Structure blends and composites, Chapman & Hall, London (1995)
47. J. Taranco, J.M^a. García-Martínez, O. Laguna ,E.P. Collar , J Polym Eng **13** (1994) 287
48. M. García-Martínez, O. Laguna, S. Areso , E.P. Collar , J Polym Sci Polym Phys **38** (2000) 1554
49. Charles A. Harper: *Handbook of Plastics, Elastomers & Composites* 52
50. H.V. Boenig, “Polyolefins:Structure and Properties” p. 248. Elsevier, Amsterdam,1966.
51. M. Shida and L.V. Cancio, J. Appl. Polym.Sci. **14**, (1970) 3038
52. Z.K. Walczak, J. Appl. Polym. Sci. **17**, (1973) 153
53. J. Meissner, Kunststoffe **57**,397;702 (1967) and Pure Appl. Chem.J. 45, (1975) 551
54. M. Kryszewski, A. Galeski, T. Pakula, J. Grebowicz,and P. Milczarek, J. Appl. Polym. Sci. **15**, (1971) 1139
55. K.A. Kaufman and C.S. Imig, Mod. Plast. **36**(6), (1959) 137
56. V.M. Barentsen and D. Heikens, Polymer **14**, (1973) 579