

# **METODI TERMICI PER LA DETERMINAZIONE DELLA MISCIBILITA'**

# Miscelamento Fisico

Miscela polimero amorfo-polimero amorfo ( $T_g$ )

Miscela polimero amorfo-polimero  
semicristallino ( $T_g, T_f, T_c$ )

Miscela polimero semicristallino-polimero  
semicristallino ( $T_g, T_f, T_c$ )

# Temperatura di transizione vetrosa

Temperatura al di sotto della quale i moti rotazionali e traslazionali degli elementi strutturali sono impediti. Un materiale polimerico amorfo passa dallo stato gommoso a quello vetroso

Fenomeno cinetico legato all'instaurarsi di uno stato di non equilibrio le cui caratteristiche fisiche dipendono dalla differenza tra la velocità di rilassamento del sistema e la velocità di raffreddamento imposta al sistema stesso

# Tg

La Tg (una sola) non è una misura della miscibilità nel senso termodinamico del termine, ma la sua determinazione rappresenta un metodo indiretto di valutazione della miscibilità di sistemi polimerici **amorfi** a due componenti



Sistemi completamente immiscibili mostrano due Tg, corrispondenti a quelle dei componenti puri, mentre miscele omogenee nell'intero intervallo di concentrazione hanno un'unica temperatura di transizione vetrosa, il cui valore è intermedio tra quelli dei componenti puri e funzione della composizione del sistema

# Parametri che influenzano il valore di Tg

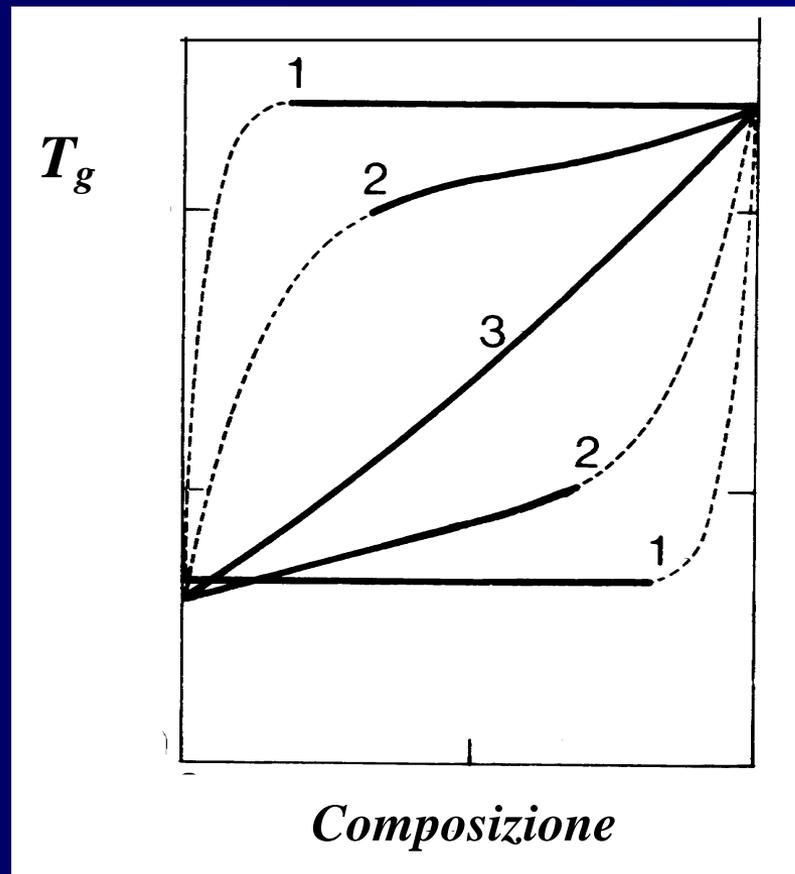
## **parametri strutturali del polimero:**

- flessibilità della catena principale
- presenza delle catene laterali o sostituenti
- interazioni intermacromolecolari (gruppi polari, legami idrogeno)
- peso molecole
- reticolazione
- microstruttura e tatticità
- cristallinità

## **parametri fisici legati alle condizioni di misura:**

- pressione
- velocità di raffreddamento

# Tg vs Composizione

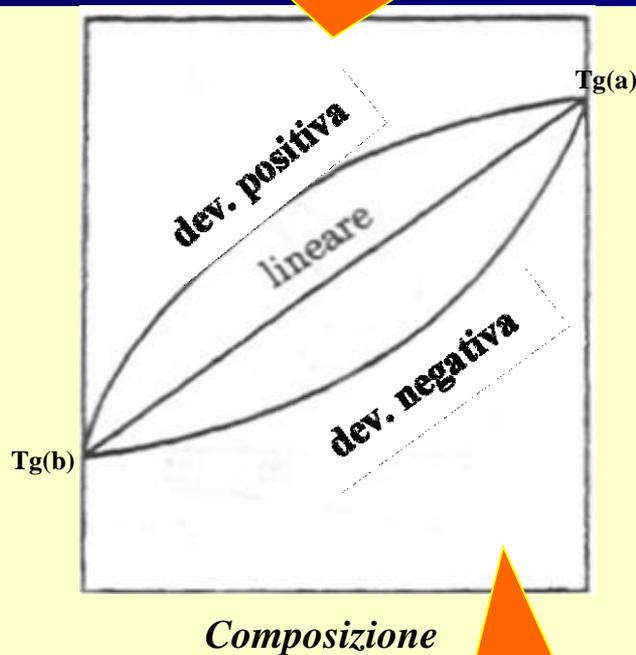


1-completa immiscibilità: netta separazione di fase;  $T_g$  dei due componenti puri

2-parziale miscibilità: una piccola parte di uno dei due componenti si dissolve nell'altro; due  $T_g$  distinte, traslate l'una verso l'altra rispetto a quelle dei due polimeri puri

3-completa miscibilità: una sola  $T_g$  intermedia a quelle dei due polimeri di partenza

# Miscela omogenee nell'intero intervallo di composizione



Formazione di forti interazioni intermolecolari tra i costituenti della miscela.  
Comportamento non molto frequente tra i materiali polimerici

Situazione più comune, attribuibile ad una minore rigidità della nuova fase amorfa

Equazioni teoriche ed empiriche (che mettono in relazione la  $T_g$  della miscela con la composizione) proposte per **predire** l'andamento osservato sperimentalmente

$$\ln T_g = \frac{W_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + W_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{W_1 \Delta C_{p1} + W_2 \Delta C_{p2}}$$

Equazione di Couchman e Karasz

Dove:

$T_g$ ,  $T_{g1}$  e  $T_{g2}$  sono le temperature di transizione vetrosa rispettivamente della miscela e dei due componenti puri

$W_i$  è la frazione in peso del componente i-esimo nella miscela

$\Delta C_{p_i}$  è la differenza di calore specifico tra liquido e vetro, a temperatura intermedia tra la temperatura di transizione vetrosa della miscela e quella del componente i-esimo puro

Sulla base di un certo numero di ipotesi semplificative diverse, l'equazione di Couchman – Karasz può essere ridotta ad altre espressioni di uso comune per descrivere la dipendenza della Tg di sistemi di due polimeri amorfi completamente miscibili nell'intero intervallo di concentrazione

Se  $\Delta C_{p2} = \Delta C_{p1}$

Equazione di Pochan

$$\ln T_g = W_1 \ln T_{g1} + W_2 \ln T_{g2}$$

Se  $\Delta C_{p2}/\Delta C_{p1} = k$

Equazione di Utracki

$$\ln T_g = \frac{W_1 \ln T_{g1} + kW_2 \ln T_{g2}}{W_1 + kW_2}$$

## Equazione di Gordon-Taylor-Wood

Se  $\Delta C_{p2}/\Delta C_{p1} = k$  e  $T_{g2}/T_{g1} \approx 1$

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2}$$

se  $k=1$  l'equazione si riduce alla linearità

Spesso in letteratura  $k$  viene considerato un parametro aggiustabile, privo di significato fisico: in tal modo l'andamento sperimentale può essere ben riprodotto qualunque sia la deviazione dalla linearità

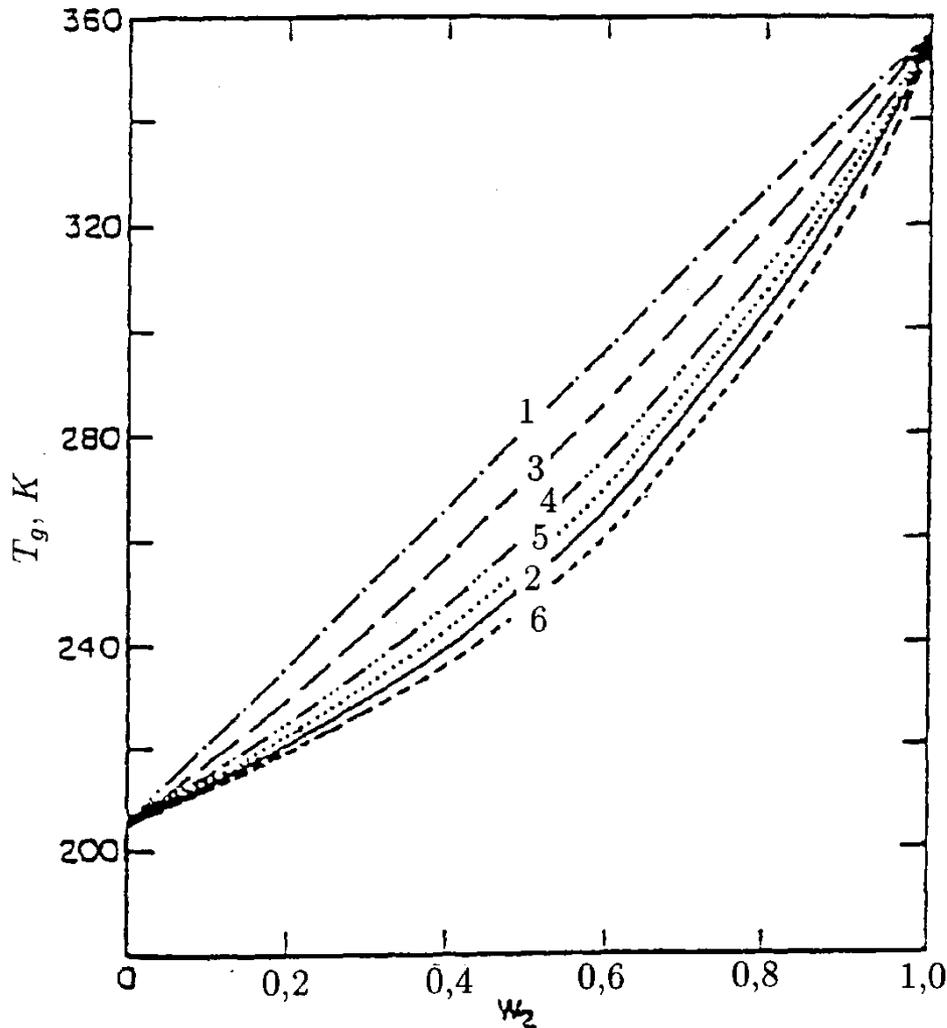
Se  $\Delta C_{p_i} T_{g_i} = \text{costante}$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Equazione di Fox

# Miscela PCL/PVC

Deviazioni negative

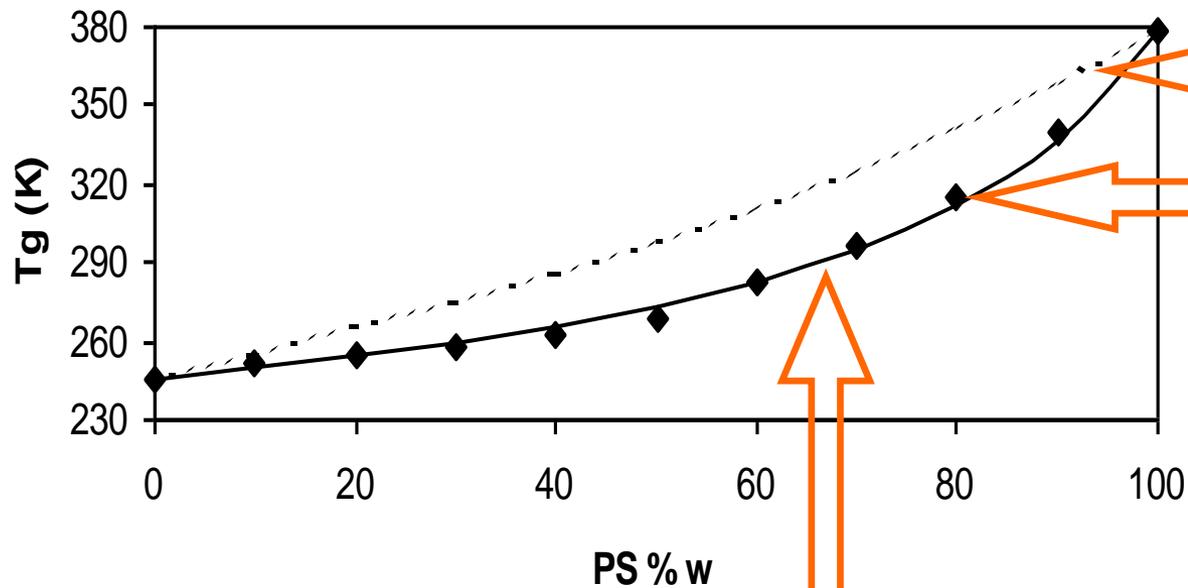


Andamento della  $T_g$  in funzione della composizione come previsto dalle equazioni di:

- Couchman - Karasz (2),
- Pochan (3),
- Fox (4),
- Gordon-Taylor-Wood (5),
- Utracki (6)
- dalla linearità (1)

# Miscela PVME/PS

Tg vs  
composizione



Fox

Valori sperimentali

Gordon-Taylor-Wood

$K=0,25$

## Deviazioni positive

A seguito del mescolamento e delle interazioni polimero 1-polimero 2, si ha una riduzione della frazione di volume libero e quindi della mobilità molecolare

Equazione di Kwei

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} + q w_1 w_2$$

*G-T-W*

Interazioni polimero-polimero

# Miscela amorfo-semicristallino

- ✓ I due polimeri sono miscibili allo stato fuso
- ✓ Durante il raffreddamento dal fuso il componente cristallizzabile cristallizza e smiscela
- ✓ Il grado totale di cristallinità diminuisce rapidamente all'aumentare del contenuto di componente amorfo
- ✓  $T_f$  diminuisce all'aumentare del contenuto di componente amorfo

Qualunque sia la composizione di una miscela di polimeri, le fasi cristalline sono sempre costituite da un solo componente

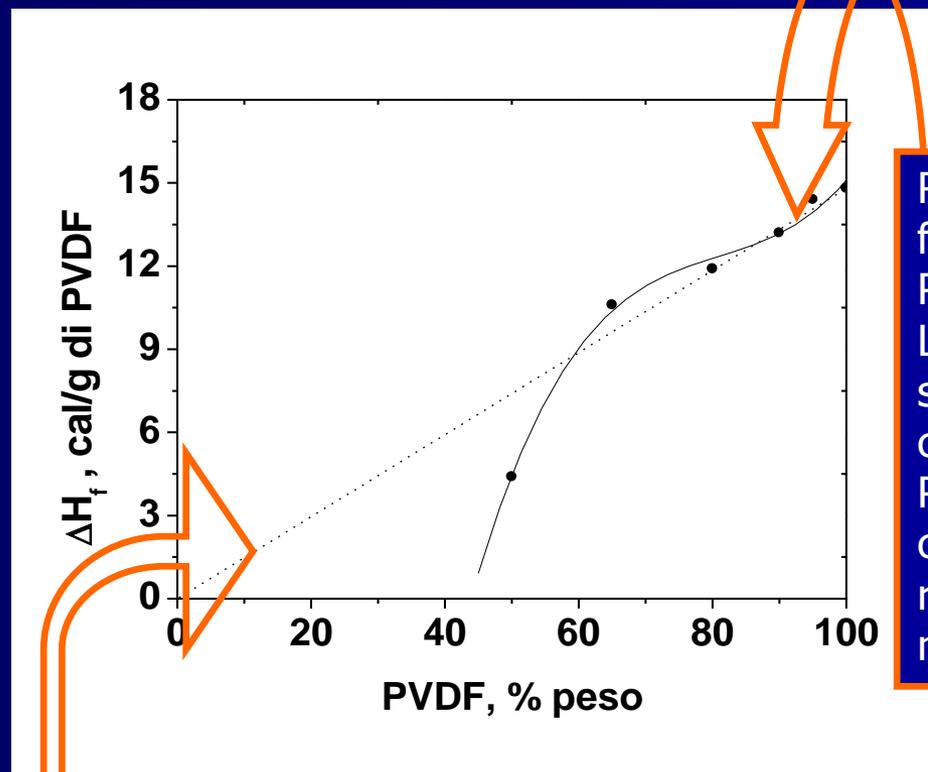


È impossibile alloggiare nello stesso reticolo cristallino sequenze di gruppi atomici appartenenti a macromolecole costituzionalmente differenti: pertanto alla formazione di una fase cristallina è associata una **segregazione** dei costituenti.

Nella morfologia allo stato solido di una miscela a due componenti di cui **uno amorfo e uno semicristallino**, si ha una fase cristallina formata da un solo tipo di macromolecole, accompagnata da una fase amorfa, in cui i due tipi di macromolecole possono o meno essere mescolati

# Miscela PVDF/PVP

## Entalpia di fusione vs. % di PVDF



Reale endoterma relativa alla fusione del PVDF in miscela con il PVP.

La cristallizzazione è inibita al di sotto del 60 % del componente cristallizzabile.

Per miscele con più del 60 % in peso circa del componente amorfo non si rileva alcuna presenza di cristallinità nel sistema.

Endoterma relativa alla fusione del PVDF se il componente amorfo risultasse semplicemente distribuito al suo interno e non interferisse con la sua cristallizzazione

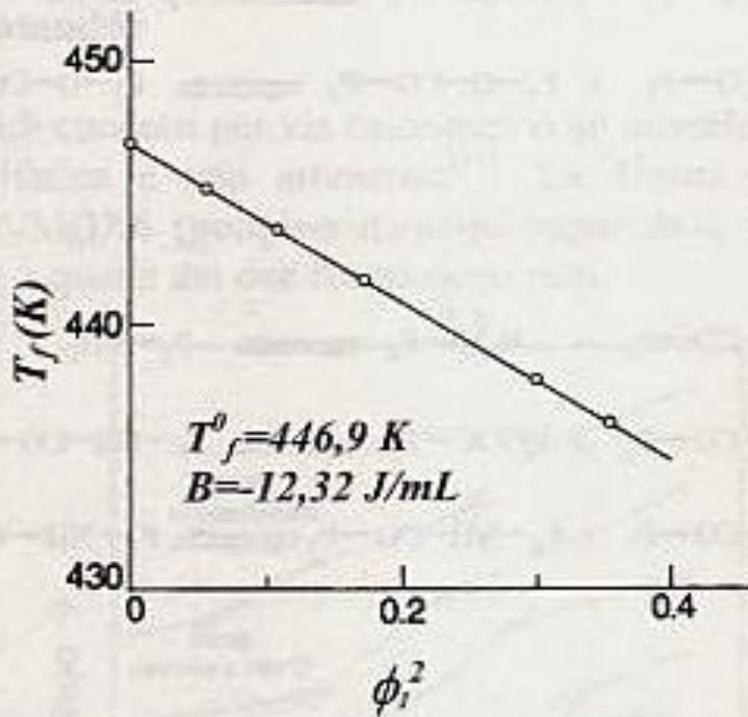
La temperatura di fusione  $T_f$  del componente cristallino in miscela diminuisce drasticamente all'aumentare del tenore del componente amorfo, a causa di un effetto diluente esercitato da quest'ultimo

L'equazione di **Nishi-Wang** prevede che la diminuzione della temperatura termodinamica di equilibrio fuso-cristallo dipenda dal quadrato della frazione in volume del componente non cristallizzabile e che aumenti linearmente con il crescere del valore assoluto del parametro di interazione termodinamico  $\chi$  (negativo)

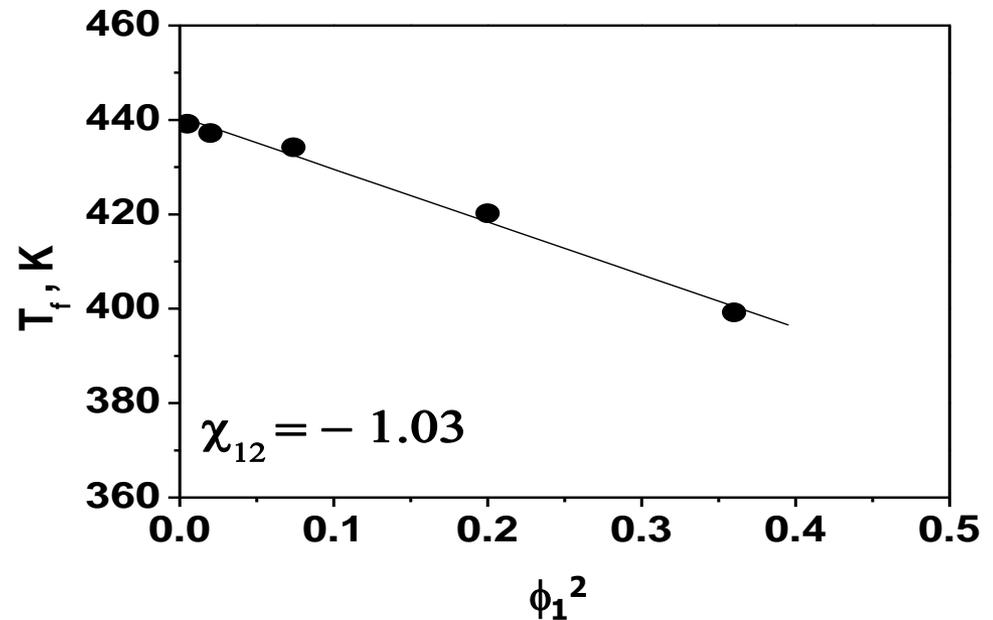
Di solito l'Equazione di Nishi-Wang è utilizzata nella forma approssimata:

$$T_m = T_m^\circ + \text{cost} \chi \phi_1^2$$

# PVDF/PMMA



# PVDF/PVP

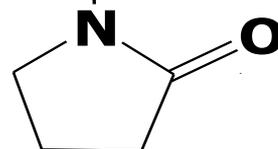
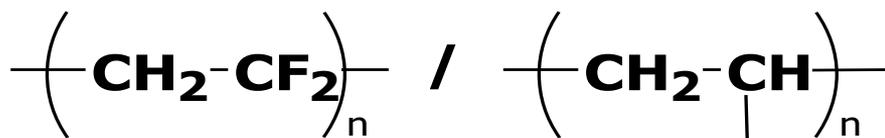


$$B = RT_m (\chi_{12} / V_u)$$

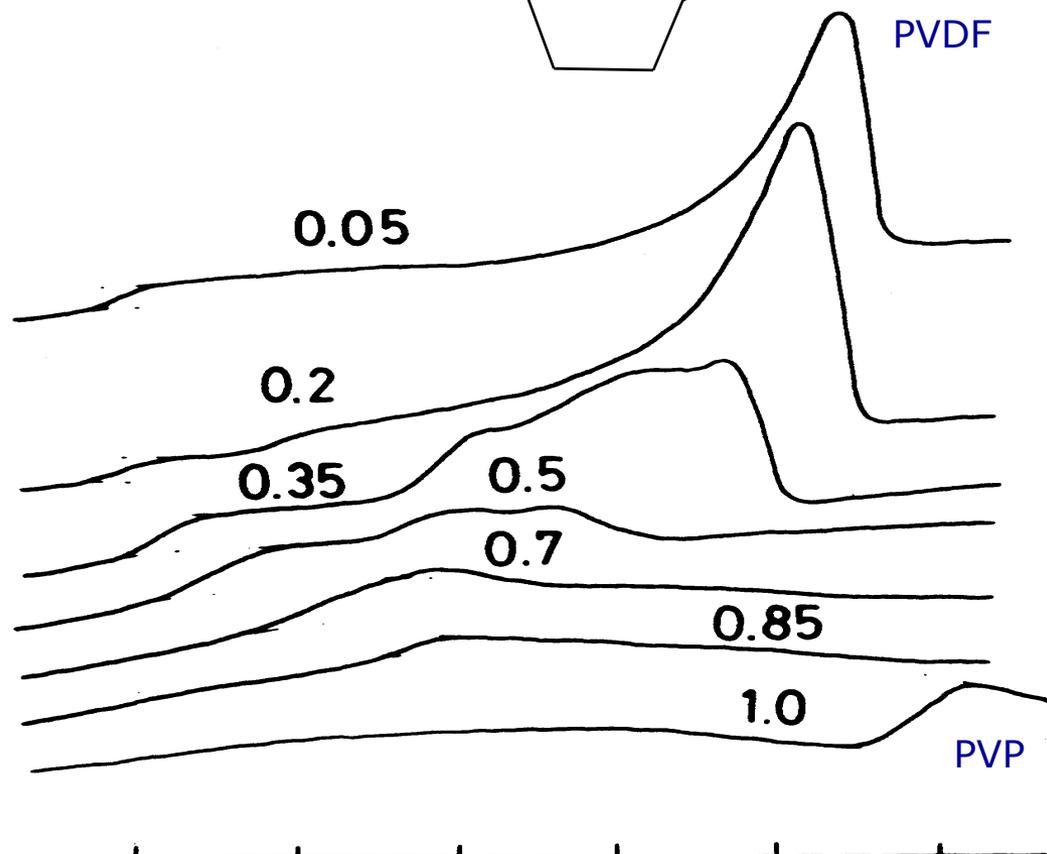
$T_m$  : temperatura di fusione del componente semicristallino  
 $V_u$  : il volume molare dell'unità di ripetizione  
 $\chi_{12}$  : parametro termodinamico di interazione  
 $\phi_1$  : la frazione in volume del componente non cristallizzabile

**buoni risultati per sistemi con  $\chi$  fortemente negativo**

# PVDF / PVP 350K



dQ/dt arbitrary units



350

390

430

470

T, K

Malgrado alcune limitazioni possiamo asserire che l'analisi calorimetrica delle miscele polimeriche permette di conoscere lo stato di interazione tra i costituenti attraverso misure di **Tg e Tf** e valutare il parametro di interazione termodinamico  $\chi_{12}$  tra i costituenti, di cui almeno uno semicristallino

## **Apparecchiatura**

pipetta con propipette, bilancia, beute da 25 ml dotate di ancoretta, piastra agitante, capsule di Petri (5-10 cm diametro), fogli di alluminio

## **Materiale**

THF, polistirene (PS), polimetilacrilato (PMA) (da toluene), poliidrossistirene (PHS)

## **Procedura**

- a) Preparazione della soluzione: porre 0,3/0,5 g di polimero in 20 ml di THF sotto agitazione, in modo da avere la completa solubilizzazione.
- b) Preparare il film per evaporazione del solvente, trasferendo la soluzione in capsule di Petri coperte con film di alluminio forato

<b>Campione</b>	<b>PS</b>	<b>PMA</b>
1	100	-
2	75	25
3	50	50
4	25	75
5	-	100

<b>Campione</b>	<b>PHS</b>	<b>PMA</b>
6	100	-
7	75	25
8	50	50
9	25	75
10 (5)	-	100

