

Grozdana Bogdanić, Radivoje Vuković, Ana Erceg Kuzmić
 INA - Industrija nafte d.d., Zagreb
 Sektor istraživanja i razvoja

Koreliranje i predviđanje faznog ponašanja polimernih mješavina

ISSN: 0351-1871

UDK: 678.023.3

Autorski pregled / Authors review

Primljeno / Received: 31. 1. 2005.

Prihvaćeno / Accepted: 4. 7. 2005.

Sažetak

U radu su prikazani principi koreliranja i predviđanja fazne ravnoteže polimernih mješavina na osnovi derivata stirena i poli(fenilen oksida) primjenom teorije osrednjenog polja. Opisano je određivanje segmentnih interakcijskih parametara i korelacija faznog ponašanja. Prikazani su rezultati predviđanja mješljivosti primjenom navedenog modela te vlastite sugestije o izboru metode doprinosa atomskih skupina. Proračuni dobiveni na osnovi segmentnih interakcijskih parametara pokazuju odlično slaganje s eksperimentalnim podacima.

KLJUČNE RIJEČI:

fazno ponašanje
 polimerne mješavine
 segmentni interakcijski parametri
 teorija osrednjenog polja

KEYWORDS:

mean-field theory
 phase behavior
 polymer blends
 segmental interaction parameters

Correlation and prediction of phase behavior of polymer blends

Summary

Principles of correlation and prediction of phase equilibria of polymer blends applying a mean-field theory are presented and described in examples of various polymer blends based on styrene and 2,6-dimethyl-phenylene oxide derivatives. The estimation of segmental interaction parameters, as well as the correlation of phase behavior, is explained. The predictive capability of the model is shown and our suggestions about the choice of the group-contribution method are made. Calculations based on estimated segmental interaction parameters are in excellent agreement with the experimental data.

Uvod / Introduction

Učinci miješanja različitih polimera ili kombinacija polimera s anorganskim punilima, polimerne mješavine i kompoziti, od velike su važnosti sa stajališta primjene i znanosti. U literaturi iz ovog područja često se susreću isti izrazi različitog značenja¹⁻⁷. Na početku su stoga definirani izrazi koji se koriste u ovom radu^{6,8}.

Polimerne mješavine su makroskopski homogene mješavine najmanje dvaju homopolimera, kopolimera ili terpolimera. Polimerna mješavina smatra se termodinamički stabilnom (prema spontanom faznom razdvajanju) ako je Gibbsova energija miješanja negativna:

$$\Delta G_M < 0$$

te ako je istodobno druga derivacija Gibbsove energije miješanja po sastavu pozitivna:

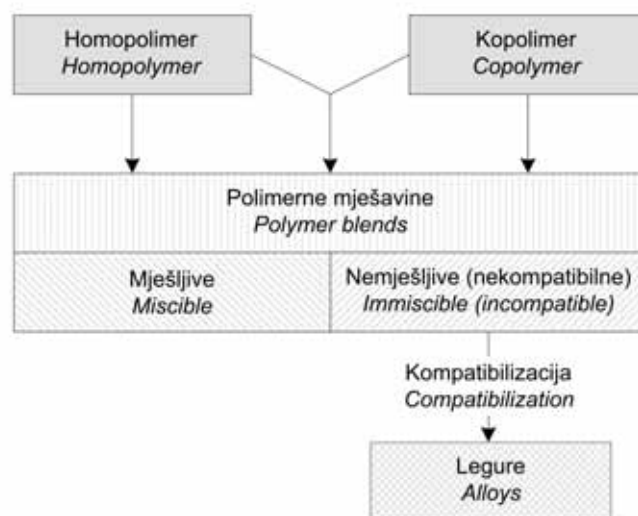
$$\left(\frac{\partial^2 \Delta G_M}{\partial \phi_1^2} \right)_{T,P} > 0$$

Kritični uvjeti definirani su izrazima:

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

gdje je ϕ_i sastav mješavine izražen u volumnim udjelima. S obzirom na to da su osnove termodinamike polimernih mješavina detaljno i s odgovarajućom literaturom prikazane u referenciji 9, u ovome će tekstu naglasak biti samo na detaljnom objašnjenju teorije osrednjenog polja.

Kompatibilna polimerna mješavina izraz je za komercijalno zanimljive mješavine polimera, koje su vizualno homogene, često poboljšanih fizikalnih svojstava u odnosu na svojstva komponenata mješavine. Polimerne su legure nemješljive (kompatibilne) mješavine modificirane međustrukture i/ili morfologije i zapravo su podvrsta polimernih mješavina. Kompatibilizacija je proces modifikacije međufaznih svojstava nemješljive mješavine, što rezultira polimerom legurom. Razlike između polimernih mješavina i legura prema Utrackom⁶ prikazane su na slici 1.



SLIKA 1. Polimerne mješavine i legure
 FIGURE 1. Polymer blends and alloys

Mješljive i kompatibilne mješavine polimera / Miscible and compatible polymer blends

S komercijalnog stajališta, svojstva dobivenih proizvoda moraju biti stabilna i reproducibilna. Promjena morfologije s uvjetima prerade i faznog ponašanja stajanjem, dvije su značajke heterogenih sustava koje ograničavaju njihovu znatniju primjenu na tržištu. Naime, i proizvođači i prerađivači traže mješavine koje podnose promjene u procesu prerade, pri rukovanju i skladištenju, ukratko, materijale koji će se ponašati kao homopolimer. Jedna od mogućnosti da se udovolji tim zahtjevima jest priređivanje mješljivih polimernih mješavina koje će zadovoljavati definirana svojstva u preradi i primjeni. Danas je poznato nekoliko stotina mješljivih mješavina⁷. To je ipak samo malen dio u usporedbi s nemješljivim polimernim mješavinama, što je posljedica specifičnih svojstava polimera. Međutim, s aspekta primjene, heterogenost sustava ne mora biti nedostatak^{1,2}, jer disperzna faza može poboljšavati žilavost krhkih polimera ili djelovati kao ojačalo. Način da se to postigne jest stabilizacija faza kompatibilizacijom ili legiranjem. Osnovna metoda stabilizacije je kemijsko ili fizikalno umrežavanje višekomponentnih sustava, koje se npr. primjenjuje u industriji gume. Za privremeno ili reverzibilno umrežavanje koristi se blok polimerizacija ili stvaranje raznih vrsta interpenetrirajućih polimernih mreža. Međutim, najčešće metode stabilizacije, kompatibilizacije ili legiranja uključuju dodavanje tvari koje će modificirati svojstva na granici faza.

Zbog raznolikosti polimernih mješavina i njihove uporabe, ne može se dati općenit odgovor na pitanje kako prirediti polimerne materijale fizikalnim miješanjem radi postizanja željenih svojstava. Međutim, mogu se navesti opća pravila za postizanje željenih svojstava⁶:

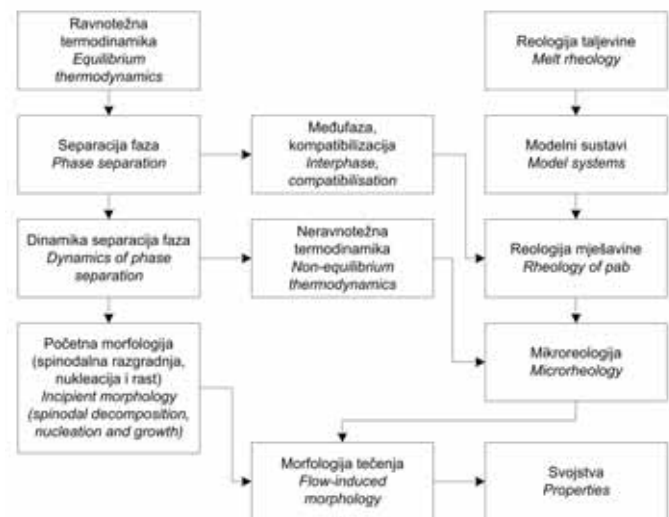
1. definiranje fizikalnih i kemijskih svojstava željene mješavine;
2. odabir polimera koji zadovoljavaju definirane zahtjeve (obično se odabire nekoliko vrsta potencijalnih komponenata mješavine);
3. tabeliranje prednosti i nedostataka odabranih komponenata te odabir alternativnih polimera uz uvjet da zadovoljavaju svako od definiranih svojstava;
4. na osnovi šireg odabira polimera, odlučivanje za kombinacije s najprikladnijim svojstvima za postizanje željenih karakteristika konačnog produkta;
5. određivanje mješljivosti odabranih komponenata i/ili metoda kojima se mogu učiniti kompatibilnima;
6. izračun ekonomičnosti (ako ne zadovoljava, ponovno analizirati druge kombinacije ishodišnih komponenata);
7. definiranje idealne morfologije koja osigurava optimalna svojstva konačnog produkta;
8. odabir reoloških svojstava komponenata mješavina (ovisnih o molekularnoj masi, parametrima miješanja i dr.) te koncentracija/količina kompatibilizatora i drugih dodataka;
9. određivanje metode za stabiliziranje morfologije (kontrola brzine hlađenja, kristalizacija, kemijske reakcije itd.);
10. odabir optimalne metode proizvodnje.

Osnovni principi mješljivosti / Basic principles of miscibility

Za dobru procjenu višekomponentnih polimernih sustava, dakle dobivanje, preradu i postizanje željenih/definiranih svojstava, potrebno je detaljno poznavanje osnovnih principa mješljivosti polimera, kao što su: termodinamika ravnoteže i neravnoteže, razdvajanje faza, interakcije na granici faza, kompatibilizacija, reologija i sl. Povezanost znanstvenih područja pri razvoju višekomponentnih polimernih sustava shematski je prikazana prema Utrackom⁶ na slici 2.

Za opis mikroskopskih i makroskopskih svojstava višekomponentnih polimernih materijala razrađen je velik broj teorijskih modela. Priređivanje novih polimernih materijala željenih/zahtijevanih svojstava fizikalnim miješanjem polimera ili drugim načinima danas se ne može zamisliti bez objašnjenja mješljivosti i faznog ponašanja polimera primjenom nekoga od termodinamičkih modela. Modeli su već toliko razvijeni da mogu dati kvantitativne informacije o termodinamičkim svojstvima polimernih materijala ili o faznom ponašanju polimernih mješavina.

Polazište za izradu modela su podatci o termodinamičkim svojstvima tvari, i polimera i spojeva niskih molekularskih masa koji su prisutni u procesu (otapala, plastifikatori). U slučaju kada nije moguće eksperimentalno odrediti neku fizikalnu veličinu, treba je ili izračunati ili procijeniti. Izračun se može temeljiti na teoriji, na koreliranju eksperimentalnih vrijednosti ili na kombiniranju korelacije eksperimentalnih rezultata s teorijskom osnovom. Dobro predviđanje ili računanje fizikalnih svojstava mora uključivati: raspolaganje pouzdanim fizikalnim ili termodinamičkim podacima za čiste tvari (polimere, otapala) i mješavine; određivanje stanja mješavine; minimum ulaznih podataka; mogućnost testiranja rezultata i predviđanje moguće pogreške pri računanju te minimalan utrošak vremena računanja. Rezultati računanja, odnosno predviđanja iznosa termodinamičkih veličina, uglavnom ovisе o izabranome termodinamičkom modelu.



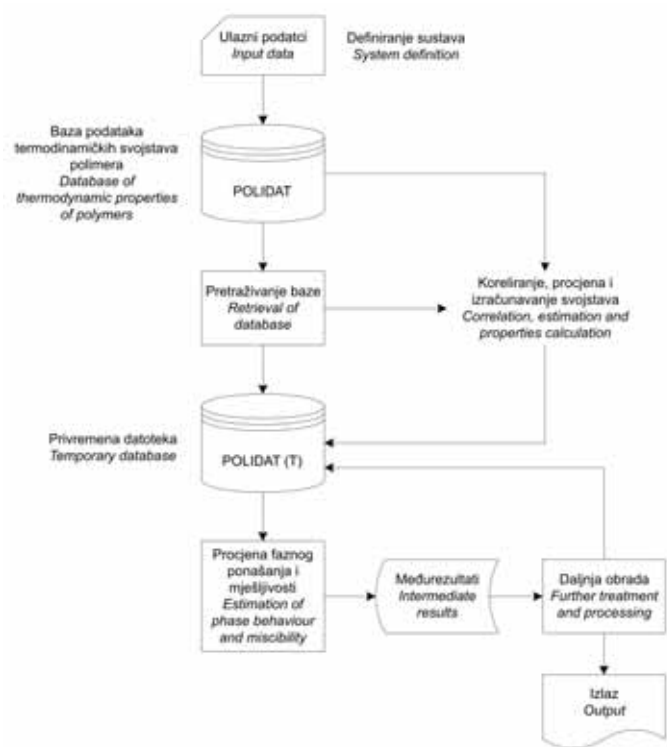
SLIKA 2. Povezanost znanstvenih i inženjerskih područja pri razvoju višekomponentnih polimernih sustava

FIGURE 2. Interconnection of scientific and engineering fields in the development of multicomponent polymeric systems

Posljednjih se godina intenzivno radi na izučavanju principa faznog ponašanja polimernih sustava i razvijanju termodinamičkih modela koji mogu dati kvantitativne informacije o svojstvima polimernih materijala ili o faznoj ravnoteži polimernih otopina/mješavina. Modelima koji se temelje na metodama molekulske simulacije, može se vrlo dobro opisati fazno ponašanje kompleksnih spojeva, otopina ili mješavina, u kojima su izraženi razni tipovi interakcija kemijski različitih atomskih skupina ili molekularskih segmenata. Međutim, takvi su modeli u principu vrlo složeni, s velikim brojem parametara, a zahtijevaju i velik broj eksperimentalnih podataka.

Za kemijsko-inženjerske potrebe (proizvodnja i prerada polimera), modeli moraju biti mnogo jednostavniji (tzv. inženjerski modeli), omogućivati dobro predviđanje termodinamičkih svojstava i faz-

nog ponašanja, uz minimum eksperimentalnih podataka i minimalan utrošak vremena računanja. Na osnovi prije objavljenih radova koji se odnose na računanje termodinamičkih svojstava i fazne ravnoteže¹⁰⁻¹² te komercijalnih baza podataka^{13,14}, projektiran je vlastiti, originalni informacijski sustav koji se sastoji od najnovijih modela i programa za koreliranje eksperimentalnih podataka te programa za predviđanje mješljivosti i opisivanje faznog ponašanja polimernih otopina¹⁵⁻²² (slika 3). Svi se modeli temelje na metodama doprinosa atomskih skupina ili segmenata molekula. Drugim riječima, poznavajući parametre relativno malenog broja funkcionalnih skupina, mogu se predvidjeti svojstva velikog broja kompleksnih kemijskih spojeva ili smjese spojeva (otopine/mješavine), uz naglasak na minimalnom broju eksperimenata.



SLIKA 3. Dijagram sustava za opisivanje, korelaciju i predviđanje faznog ponašanja polimernih mješavina

FIGURE 3. Diagram of the system for describing, correlation and prediction of phase behavior of polymer blends

Opisivanje faznog ponašanja polimernih sustava, primjenom bilo kojega modela, svodi se na pronalaženje pogodnog izraza za Gibbsovu energiju miješanja, ΔG^M , koji povezuje termodinamička svojstva čistih tvari sa sastavom mogućih faza, uzimajući u obzir neidealnost svih faza u ravnoteži.

Teoriju osrednjenog polja (*jednostavni inženjerski model*, koji se temelji na metodi doprinosa atomskih skupina; parametri se određuju iz ravnotežnih podataka kapljevina-kapljevina), naša grupa već niz godina uspješno primjenjuje za koreliranje i predviđanje faznog ponašanja smjese visokomolekulskih, odnosno dugolančanih spojeva, što zaslužuje temeljit prikaz u ovome radu.

Teorija osrednjenog polja / The mean-field theory

Teorija osrednjenog polja^{23,24} temelji se na Flory-Hugginsovoj jednadžbi za Gibbsovu energiju miješanja:

$$\frac{\Delta G^M}{RT} = \frac{\phi_1}{N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{N_2} \ln \phi_2 + \chi_{blend} \phi_1 \phi_2 \quad (1)$$

gdje se N_1 i N_2 odnose na brojnost ćelija rešetke zauzetih molekulama 1 i 2, a ϕ_1 i ϕ_2 su volumni udjeli molekula (zauzetost ćelija). Teorija osrednjenog polja omogućuje izračun χ_{blend} parametra, primjenjujući metodu doprinosa grupa tako da se dugolančana molekula podijeli na segmente, definirajući svaki segment kao ponavljajuću jedinicu molekule. U skladu s tom teorijom, dugolančana molekula sastoji se od niza segmenata, a mješavina se tretira kao smjesa tih segmenata. Pretpostavlja se da svaki segment zauzima jednu ćeliju u rešetci te da je lokalna koncentracija pojedinih segmenata jednaka ukupnoj.

Za mješavinu dviju dugolančanih molekula tipa $(A_{1-x}B_x)_{N_1}/(C_{1-y}D_y)_{N_2}$, ukupni interakcijski parametar, χ_{blend} , može se izraziti kao linearna kombinacija segmentnih interakcijskih parametara, χ_{ij} :

$$\chi_{blend} = (1-x)(1-y)\chi_{AC} + (1-x)y\chi_{AD} + x(1-y)\chi_{BC} + xy\chi_{BD} - x(1-x)\chi_{AB} - y(1-y)\chi_{CD} \quad (2)$$

Definicija svakog χ_{ij} parametra vidljiva je iz indeksa, a sastavi x i y izražavaju se na osnovi zauzetog prostora u rešetci. Prva četiri člana, na desnoj strani jednadžbe, odnose se na aditivne intermolekulske interakcije među nevezanim segmentima u molekulama, a preostala dva na intramolekulske sile između kemijski vezanih segmenata. U danom izrazu x i y izraženi su kao volumni udjeli segmenata.

Volumni udjeli izračunati su primjenom Bondijevih Van der Waalsovih volumena^{25,26}, što je najbolji način oslikavanja zauzetosti prostora u rešetci, a procedura je opisana u referenciji 27.

Kriterij za postizanje mješljivost je $\chi_{blend} < \chi_{blend}^{crit}$. Kritična vrijednost ukupnoga interakcijskog parametra za smjese monodisperznih (ko)polimera može se izračunati na osnovi broja zauzetih mjesta u rešetci:

$$\chi_{blend}^{crit} = 0.5(N_1^{-0.5} + N_2^{-0.5})^2 \quad (3)$$

gdje su N_1 i N_2 brojnosti ćelija u rešetci zauzetih molekulama 1 i 2. Granica mješljivosti za sustav tipa $(A_{1-x}B_x)_{N_1}/(C_{1-y}D_y)_{N_2}$, kad je $\chi_{blend} = \chi_{blend}^{crit}$, može se izraziti kao funkcija od x i y , na način:

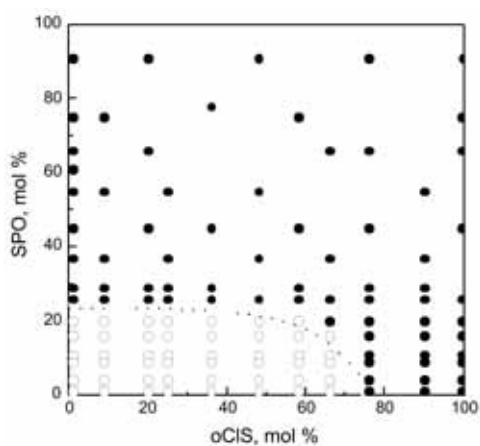
$$f(x, y) = \chi_{blend} - \chi_{blend}^{crit} = 0 \quad (4)$$

Eksperimentalni podatci²⁸ u kombinaciji s rezultatima istraživanja iz literature primijenjeni su za određivanje segmentnih interakcijskih parametara prema opisanoj teoriji osrednjenog polja. Prema toj teoriji, za mješljivost/topljivost sustava nije nužno poznavati specifične interakcije komponenata smjese. Mješljivost je posljedica repulzije (odbijanja) između segmenata molekula vezanih na različite načine u molekuli.

Koreliranje faznog ponašanja polimernih mješavina primjenom teorije osrednjenog polja / Correlating the phase behavior of polymer blends by the mean-field theory

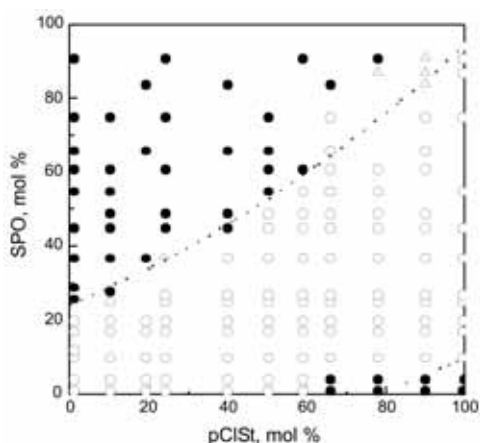
Na primjeru mješavine poli(S-ko-o(p)ClS)/SPPO {poli[stiren-ko-o(p)-klorostiren]/djelomično supstituirani fenilsulfonilni derivat poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksida)}²⁹, bit će prikazano određivanje segmentnih interakcijskih parametara i korelacija faznog ponašanja.

Eksperimentalni fazni dijagrami mješavina²⁷ statističkih kopolimera SPPO s poli(S-ko-oClS) i poli(S-ko-pClS) pri 200 °C, prikazani su na slikama 4 i 5. Područje mješljivosti prikazano je kao funkcija molarnih udjela sulfoniliranog PPO. Iz faznih dijagrama vidljivo je da se kopolimeri stirena s pClS bolje miješaju sa SPPO od kopolimera koji sadržavaju oClS. Mješljivost navedenih sustava ovisi o položaju atoma klora na benzenskom prstenu te o stupnju sulfoniliranja PPO.



SLIKA 4. Fazno ponašanje mješavine poli(S-ko-oCIS)/SPPO²⁷ pri 200 °C; (o) jedna faza; (●) dvije faze; (.....) korelirana granica mješljivosti

FIGURE 4. Phase behavior of poly(S-co-oCIS)/SPPO blends²⁷ at 200 °C; (o) one phase; (●) two phases; (.....) correlated miscibility boundary



SLIKA 5. Fazno ponašanje mješavine poli(S-ko-pCIS) i SPPO²⁷ pri 200 °C; (o) jedna faza; (●) dvije faze; (Δ) intermedijarna situacija; (.....) korelirana granica mješljivosti

FIGURE 5. Phase behavior of poly(S-co-pCIS)/SPPO blends²⁷ at 200 °C; (o) one phase; (●) two phases; (Δ) intermediate situation; (.....) correlated miscibility boundary

Fazno ponašanje (mješljivost/nemješljivost) izračunato je na osnovi teorije osrednjenog polja prema izrazu (2) za ukupni interakcijski parametar, χ_{blend} , između dva statistička kopolimera ($A_{1-x}B_x$)_{n1} i ($C_{1-y}D_y$)_{n2}:

$$\chi_{blend} = x^2 \chi_{AB} + (\chi_{AC} - \chi_{AD} - \chi_{BC} + \chi_{BD}) x y + y^2 \chi_{CD} + (\chi_{BC} - \chi_{AB} - \chi_{AC}) x + (\chi_{AD} - \chi_{AC} - \chi_{CD}) y + \chi_{AC} \quad (5)$$

gdje su x i y sastavi kopolimera. Pri kritičnim uvjetima, ukupni interakcijski parametar, χ_{blend} , jednak je kritičnom interakcijskom parametru, χ_{blend}^{crit} (izraz 4). Granica mješljivosti određena je izrazom:

$$f(x, y) \equiv x^2 \chi_{AB} + (\chi_{AC} - \chi_{AD} - \chi_{BC} + \chi_{BD}) x y + y^2 \chi_{CD} + (\chi_{BC} - \chi_{AB} - \chi_{AC}) x + (\chi_{AD} - \chi_{AC} - \chi_{CD}) y + (\chi_{AC} - \chi_{blend}^{crit}) = 0 \quad (6)$$

Izraz za funkciju f(x,y) može se pisati u obliku polinoma drugoga reda:

$$a x^2 + b x y + c y^2 + d x + e y + f = 0 \quad (7)$$

iz čega slijedi da je u Kartezijevu koordinatnom sustavu rješenje za granicu mješljivosti $0 \leq x, y \leq 1$, gdje apscisa i ordinata predstavljaju sastave navedenih kopolimera.

Oblik i veličina područja mješljivosti ovise o predznaku i relativnim iznosima šest segmentnih interakcijskih parametara, χ_{ij} , koji predstavljaju sve moguće binarne interakcije, te o stupnju polimerizacije. Ovisno o skupu segmentnih interakcijskih parametara, polinomom drugoga reda (jednadžba 7) predviđa se izotermna granica mješljivosti prema predznaku $b^2 - 4ac$, kao što su to pokazali Ueda i Karasz³⁰: oblik elipse ako je $b^2 - 4ac < 0$; oblik parabole ako je $b^2 - 4ac = 0$ ili oblik hiperbole ako je $b^2 - 4ac > 0$.

Primjenjujući opisanu teoriju, parametri interakcije u jednadžbi (2) ili ekvivalentno u jednadžbi (6) mogu se odrediti iz eksperimentalno dobivenih granica mješljivosti minimiziranjem funkcije:

$$F = \sum_n \left(\frac{\chi_{blend}^{crit} - \chi_{blend,n}}{\chi_{blend}^{crit}} \right)^2 \quad (8)$$

gdje n označava broj eksperimentalnih točaka s koordinatama x_n i y_n smještenih na granici mješljivosti, a χ_{blend}^{crit} je izračunat prema izrazu 3. Konformacijski entropijski član, χ_{blend}^{crit} , funkcija je molekulske mase i računa se iz broja ponavljajućih jedinica za polimere koji čine mješavinu. U većini slučajeva χ_{blend}^{crit} je reda veličine 0,002 do 0,006. Algoritam primijenjen za procjenu χ_{ij} modificirani je Levenberg-Marquardtov algoritam³¹.

Za određivanje željenog parametra interakcije χ_{ij} , osim spomenutih eksperimentalnih podataka, potrebni su dodatni podatci iz prijašnjih istraživanja faznog ponašanja polimernih mješavina koje sadržavaju neke od zajedničkih polimernih segmenata.

Iz N_1 i N_2 za oba slučaja izračunato je: $\chi_{blend}^{crit} = 0,004$. Ostali izračunati podatci prikazani su u tablici 1.

TABLICA 1. Segmentni interakcijski parametri, χ_{ij} , pri 200 °C

TABLE 1. Segmental interaction parameters, χ_{ij} , at 200 °C

Interakcijski par Segment pair	χ_{ij}
PO,oCIS	0,02 ^a
SPO,oCIS	0,28 ^a
PO,pCIS	0,03 ^a
SPO,pCIS	0,017 ^a
PO,SPO	0,318 ^a
S,PO	-0,043 ^b
S,oCIS	0,0027 ^c
S,pCIS	0,0792 ^c
S,SPO	0,385 ^d

^a iz referencije 32 / from ref. 32, ^b iz referencije 33 / from ref. 33, ^c iz referencije 34 / from ref. 34, ^d korelacija²⁷ / correlation²⁷

Za obje mješavine, SPPO/poli(S-ko-oCIS) i SPPO/poli(S-ko-pCIS), pet segmentnih interakcijskih parametara, χ_{ij} , iz jednadžbe (2), bilo je poznato iz dosadašnjih istraživanja³²⁻³⁴. Šesti parametar, koji predstavlja interakciju S i SPO segmenata (tj. χ_{AD}), tretiran je kao parametar koji treba procijeniti. Polazeći od eksperimentalno određenih granica mješljivosti (slike 4 i 5), prijašnjih eksperimentalnih podataka za mješljivost SPPO/PS sustava³⁵ te već određenih i publiciranih χ_{ij} parametara³²⁻³⁴, $\chi_{S,SPO}$ parametar određen je primjenom teorije osrednjenog polja. Iscrkana linija na slikama 4 i 5 predstavlja izračunatu (koreliranu) granicu mješljivosti pri 200 °C za SPPO/poli(S-ko-oCIS) i za

SPPO/poli(S-ko-pClS) mješavine. Uočljivo je vrlo dobro slaganje između izračunate i eksperimentalne granice mješljivosti, što znači da su dobro procijenjeni parametri mješljivosti i u prijašnjim radovima (tablica 1) te novi parametar $\chi_{S,SPPO}$.

U skladu s teorijom, za spomenute sustave (ispunjen je uvjet $b^2 - 4ac > 0$) granica mješljivosti treba imati oblik hiperbole (χ_{AB} i χ_{CD} imaju isti predznak, a umnožak $\chi_{AB}\chi_{CD}$ je malen).

TABLICA 2. Koeficijenti a, b, c, d, e i f prema jednadžbi (7) te uvjeti mješljivosti za ispitivane mješavine

TABLE 2. The coefficients a, b, c, d, e and f from equation (7) and the miscibility condition for investigated blends

	Sustav / System	
	poli (S-ko-oClS)/SPPO	poli (S-ko-oClS)/SPPO
a	0,0027	0,0792
b	-0,168	-0,441
c	0,318	0,318
d	0,060	-0,006
e	0,110	0,110
f	-0,047	-0,047
b^2	0,28	0,194
b^2-4ac	0,025	0,094
Središte hiperbole / Center of hyperbola ($x_c; y_c$)	229,3; 43,3	47,5; 15,7
$f(x_c, y_c)$	> 0	< 0

A, C i D segmenti predstavljaju S, PO i SPO. Zajednički su za obje mješavine. Mijenjajući sustav (kopolimer), mijenja se samo segment B (oClS ili pClS), o kojem ovisi fazno ponašanje navedenih polimernih mješavina. Iz tog razloga navode se međuodnosi različitih za SPPO/poli(S-ko-oClS) sustav:

$$\chi_{AD} > \chi_{CD} > \chi_{BD} > \chi_{BC} > \chi_{AB} > \chi_{blend}^{crit} > \chi_{AC}$$

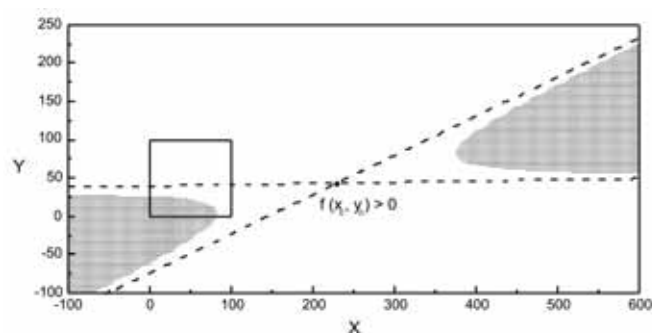
te za SPPO/poli(S-ko-pClS) sustav:

$$\chi_{AD} > \chi_{CD} > \chi_{AB} > \chi_{BC} > \chi_{BD} > \chi_{blend}^{crit} > \chi_{AC}$$

Kao što je spomenuto u više radova^{27,36-40}, sve permutacije homopolimera u tim dvama sustavima, osim PPO i PS, nemješljive su, što je posljedica pozitivne vrijednosti odgovarajućeg parametra (tablica 1). Znači, za obje polimerne mješavine područje mješljivosti uključuje točku ($x = 0, y = 0$), što odgovara mješljivosti homopolimera PS i PPO, a posljedica je atraktivne (privlačne) interakcije S i PO monomerne jedinice. Domena mješljivosti za oba sustava ima odsječak na osi $x = 0$ i $y = 0$, što odgovara djelomičnoj mješljivosti PS sa SPPO te parcijalnoj mješljivosti PPO s kopolimerima poli(S-ko-oClS) i poli(S-ko-pClS). Za SPPO/poli(pClS) mješavinu domena mješljivosti ima odsječak na osi $x = 1$. Iz navedenoga te slika 4 i 5očito je da mješljivost raste sa smanjenjem parametra.

Područje mješljivosti može biti unutar ili izvan grana hiperbole, kao što je prikazano na slikama 4 i 5. Položaj domene mješljivosti određen je predznakom funkcije $f(x, y)$. Na osnovi koeficijenta u jednadžbi (7) i uvjeta mješljivosti navedenih u tablici 2, može se odrediti oblik domene mješljivosti. Geometrijska analiza krivulja koje slijede iz jednadžbe (7), pokazuje da su koeficijenti d i e izravno povezani s centrom simetrije i fokusom krivulje. Geometrijskom se analizom može doći i do drugih

zaključaka. Na primjer, ispitivanje uvjeta mješljivost/nemješljivost, kao što su to opisali Zhikuan i Karasz⁴¹, navodi na zaključak da član b^2 (jednadžba 7) predstavlja doprinos razlika u segmentima između dvaju kopolimera. Što je veća razlika između dviju kopolimernih jedinica, b^2 član je veći i favorizira granicu mješljivosti oblika hiperbole. Treba istaknuti da u skladu s predznakom funkcije $f(x, y)$ u centru simetrije hiperbole, granica mješljivosti može biti unutar ili izvan grana hiperbole. Za SPPO/poli(S-ko-pClS) sustav (slika 4), predznak $f(x_c, y_c)$ je negativan pa je područje mješljivosti između dviju grana hiperbole. Za SPPO/poli(S-ko-oClS) sustav (slika 5) situacija je suprotna. Predznak $f(x_c, y_c)$ je pozitivan pa je područje mješljivosti unutar grana hiperbole. Na slici 6 proizvedene su osi x i y te je u povećanom koordinatnom sustavu grafički prikazana izračunata mapa mješljivosti za SPPO/poli(S-ko-oClS) sustav. Mapa mješljivosti s fizikalnim značenjem označena je kvadratom u području [0,0; 0,100; 100,0 i 100,100]. Izračunata mapa mješljivosti, u kojoj osjenčana područja predstavljaju područja mješljivosti, jasno pokazuje da je područje mješljivosti unutar grana hiperbole.



SLIKA 6. Izračunata mapa mješljivosti²⁷ za poli(S-ko-oClS)/SPPO mješavinu s produženim osima x i y. Fizička slika mješljivosti za navedeni sustav označena je kvadratom u području [0,0; 0,100; 100,0 i 100,100]

FIGURE 6. Calculated miscibility map²⁷ for poly(S-co-oClS)/SPPO blend, with extended x and y axes. Physical meaning is limited to the square region [0,0; 0,100; 100,0 and 100,100]

Prvi slučaj (mješljivost izvan grana hiperbole) posljedica je vrlo izražene intermolekulske segmentne interakcije χ_{AD} , u usporedbi s intramolekulskim parametrom χ_{AB} . Drugi slučaj (mješljivost unutar grana hiperbole) posljedica je repulzije u kopolimeru. Repulzija u ortosupstituiranom stirenu sa SPO jedinicom (χ_{BD} parametar) veća je nego za parastituirani stiren. Izomerni efekt mnogo je jače izražen nego interakcija ortosupstituirane jedinice stirena s PO (χ_{BC} parametar). Stoga se smatra da sterički efekt ima velik utjecaj na fazno ponašanje SPPO/poli[S-ko-o(p)ClS] sustava.

Predviđanje faznog ponašanja polimernih mješavina primjenom teorije osrednjenog polja / Predicting the phase behavior of polymer blends using the mean-field theory

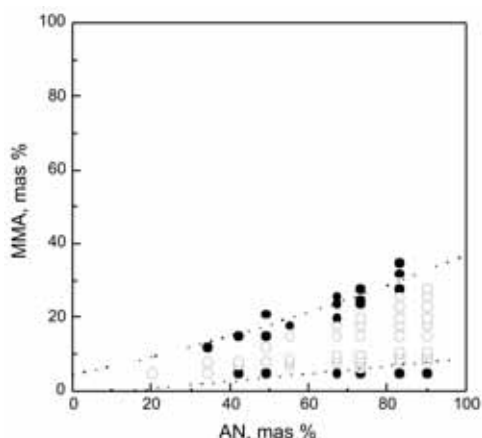
U slučaju kada nije moguće eksperimentalno odrediti područje mješljivosti (npr. ako se polimeri razgrađuju pri višim temperaturama ili nisu dostupne komponente mješavine), na temelju dobrog modela i dobro procijenjenih (i dostupnih) parametara, domena mješljivosti može se predvidjeti. Također, radi smanjenja broja eksperimenata, tj. sinteze novih kopolimera (treba napomenuti da su komercijalni monodisperzni monomeri vrlo skupi), područje mješljivosti može se predvidjeti prije početka sinteze i tako ciljano sintetizirati kopolimere u području predviđene (izračunate) granice mješljivosti. Izračun se temelji na teoriji ili kombinaciji korelacije eksperimentalnih rezultata s teorijskom osnovom. Ovdje se još jedanput naglašava da dobro predviđanje područja mješljivosti podrazu-

mijeva raspolaganje dobrim modelom i pouzdanim parametrima modela.

Predviđanje područja mješljivosti primjenom teorije osrednjenog polja bit će prikazano na dva primjera. Jednadžba (6) s χ_{ij} članovima, osnova je metode za predviđanje mješljivosti. Kao kod bilo koje druge metode doprinosi atomskih skupina, za predviđanje se mogu primijeniti parametri modela koji su već određeni iz nekih drugih eksperimentalnih podataka.

Primjer 1. Mješavina poli(S-ko-AN)/poli(S-ko-MMA) / Example 1. Poly(S-co-AN)/poly(S-co-MMA) blend

Za mješavinu poli(S-ko-AN)/poli(S-ko-MMA)^{39,40} {poli[stiren-ko-akrilonitril]/poli[stiren-ko-metil-metakrilat]}, šest vrijednosti χ_{ij} parametara iz jednadžbe (6) izračunato je prije iz odgovarajućih faznoravnotežnih eksperimentalnih podataka za homopolimer-kopolimer ili kopolimer-kopolimer sustave s potrebnim parovima segmenata. Na slici 7 prikazano je područje mješljivosti kao funkcija interakcije triju mogućih segmenata: S i AN, S i MMA te MMA i AN monomerne jedinice. Vrijednosti odgovarajućih segmentnih parametara $\chi_{S,AN}$, $\chi_{S,MMA}$ i $\chi_{MMA,AN}$ određene su simultanom korelacijom eksperimentalnih podataka^{39,40} za: PMMA /poli(S-ko-AN), poli(S-ko-AN)/poli(S-ko-MAN), poli(S-ko-AN)/poli(MMA-ko-AN), poli(S-ko-MMA)/poli(S-ko-MAN) i poli(S-ko-MMA)/poli(MMA-ko-AN) mješavine. Vrijednosti za χ_{ij} parametre navedene su u tablici 3.



SLIKA 7. Fazno ponašanje poli(S-ko-AN)/poli(S-ko-MMA) mješavine³⁹ pri 200 °C; (o) jedna faza; (•) dvije faze; (.....) predviđena granica mješljivosti

FIGURE 7. Phase behavior of poly(S-co-AN)/poly(S-co-MMA) blends³⁹ at 200 °C; (o) one phase; (•) two phases; (.....) predicted miscibility boundary

Na osnovi jednadžbe (6) predviđena je granica mješljivosti poli(S-ko-AN)/poli(S-ko-MMA) sustava³⁹ i prikazana na slici 7. Predviđena je mješljivost sustava koncentracije AN od 0 do 35 i MMA od 0 do 30 mas %. Iz tog su razloga sintetizirani kopolimeri tih koncentracija i priređene odgovarajuće mješavine^{42,43}. Eksperimentalni podaci^{42,43} također su prikazani na slici 7. Postignuto je dobro slaganje eksperimentalnih s teorijskim vrijednostima. Na taj je način u velikoj mjeri smanjen broj eksperimenata.

Primjer 2. Mješavina poli(S-ko-pFS)/SPPO / Example 2. Poly(S-co-pFS)/SPPO blend

Predviđanje područja mješljivosti primjenom teorije osrednjenog polja prikazano je i na primjeru mješavine poli(S-ko-pFS)/SPPO {poli[stiren-ko-p-klorostiren]/djelomično supstituirani fenilsulfonilni derivat poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksida)}.

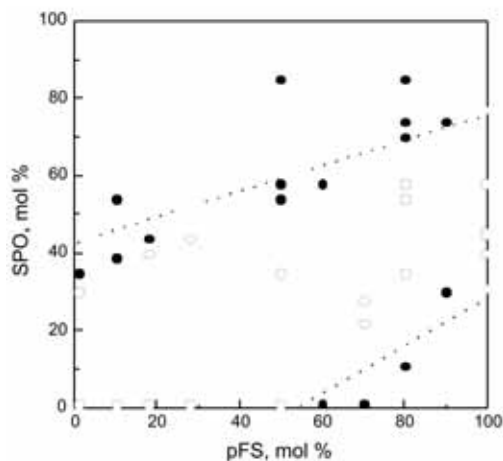
TABLICA 3. Segmentni interakcijski parametri pri 200 °C³⁹

TABLE 3. Segmental interaction parameters at 200 °C³⁹

Interakcijski par Segment pair	χ_{ij}	Interakcijski par Segment pair	χ_{ij}
S,PO	-0,043	SPO,pFS	0,046
S,SPO	0,22	SPO,oClS	0,175
S,oFS	0,0025	SPO,pClS	0,009
S,pFS	0,06	SPO,oBrS	0,15
S,oClS	0,005	SPO,pBrS	0,01
S,pClS	0,055	SPO,oMS	0,18
S,oBrS	0,013	SPO,pMS	0,17
S,pBrS	0,048	SPO,AMS	0,505
S,pIS	0,09	SPO,MAN	0,81
S,oMS	0,0025	SPO,PhMI	0,39
S,pMS	0,003	oFS,pFS	0,20
S,MAN	1,85	oFS,oClS	0,04
S,PhMI	0,29	oFS,pClS	0,064
S,AN	0,98	oFS,oBrS	0,07
S,MMA	0,04	oFS,pBrS	0,042
PO,SPO	0,25	pFS,oClS	0,108
PO,oFS	0,005	pFS,pClS	0,11
PO,pFS	0,057	pFS,oBrS	0,043
PO,oClS	0,021	pFS,pBrS	0,12
PO,pClS	0,034	oClS,pClS	0,11
PO,oBrS	0,047	oBrS,pBrS	0,09
PO,pBrS	0,055	oMS,pMS	0,10
PO,pIS	0,097	pMS,AN	0,01
PO,oMS	0,006	oFS,pFS	0,91
PO,pMS	0,005	AMS,MAN	0,152
PO,AMS	0,11	AMS,PhMI	1,22
PO,MAN	1,68	MMA,AN	0,50
PO,PhMI	0,90	MMA,MAN	1,20
PO,AN	1,23	AN,MAN	0,04
PO,MMA	0,21	AN,PhMI	0,07
SPO,oFS	0,176		

Za navedenu mješavinu, šest vrijednosti za parametre iz jednadžbe (6) izračunate su iz odgovarajućih faznoravnotežnih eksperimentalnih podataka za homopolimer-kopolimer ili kopolimer-kopolimer kombinacije koje su imale potrebne parove segmenata³⁹. Fazno ponašanje i područje mješljivosti poli(S-ko-pFS)/SPPO mješavine prikazani su na slici 8. Funkcija je interakcija četiriju mogućih segmenata, tj. četiriju monomernih jedinica: S, pFS, PO i SPO. Vrijednosti odgovarajućih interakcijskih parametara: $\chi_{S,pFS}$, $\chi_{S,PO}$, $\chi_{S,SPO}$, $\chi_{PO,pFS}$, $\chi_{S,PO,pFS}$, $\chi_{PO,SPO}$ navedene su u tablici 3.

Predviđena je mješljivost sustava³⁹ (slika 8) za koncentracije pFS od 0 do 100 i SPO od 0 do 75 mol %. Kao i u prošlom primjeru, sintetizirani su kopolimeri tih koncentracija i priređene su njihove mješavine. Eksperimentalni podatci^{42,43} prikazani su na slici 8. Vidljivo je dobro slaganje eksperimentalnih s teorijskim vrijednostima. Ovo je još jedan primjer kako se može smanjiti broj eksperimenata, odnosno provesti njihovo planiranje.



SLIKA 8. Fazno ponašanje poli(S-ko-pFS)/SPPO mješavine³⁹ pri 200 °C; (o) jedna faza; (•) dvije faze; (.....) predviđena granica mješljivosti

FIGURE 8. Phase behavior of poly(S-co-pFS)/SPPO blends³⁹ at 200 °C; (o) one phase; (•) two phases; (.....) predicted miscibility boundary

Zaključak / Conclusion

Sumiranjem rezultata istraživanja mješljivosti velikog broja polimera na osnovi stirena, 2,6-dimetil-1,4-fenilen oksida te njihovih derivata, vidljivo je da postoji vrlo dobro slaganje granica mješljivost/nemješljivost dobivenih eksperimentalno i primjenom teorije osrednjenog polja. Pokazalo se da su segmentni interakcijski parametri, navedeni u tablici 3, zadovoljavajući za predviđanje mješljivosti kopolimera koje tvore navedeni segmenti. Primjenjujući taj pristup, eksperimentalni rad na istraživanju novih mješavina koje sadržavaju segmente iz tablice 3 može se u određenoj mjeri reducirati, odnosno planirati.

Zahvala / Acknowledgements

G. Bogdanić upućuje posebnu zahvalu dr. I. Wichterleu, Academy of Sciences of the Czech Republic, E. Hala Laboratory of Thermodynamics, Prag (www.icpf.cas.cz/ehlt/ehlt.aspx), za pomno čitanje rukopisa i pomoć u pripremi rada za tisak.

Kratice / Abbreviations

-ko- - statistički kopolimer
m- - meta
o- - orto
p- - para
P - poli

Ponavljajuće jedinice / Repeating units

AMS - α -metilstiren
AN - akrilonitril
MAN - maleinski anhidrid
MMA - metil-metakrilat
MMI - metilmaleimid
oBrS - o-bromstiren
oClS - o-klorstiren

oFS - o-fluorstiren
oMS - o-metilstiren
pBrS - p-bromstiren
pClS - p-klorstiren
pFS - p-fluorstiren
pMS - p-metilstiren
PO - 2,6-dimetil-1,4-fenilen oksid
PhMI - fenilmaleimid
S - stiren
SPO - djelomično sulfonilirana ponavljajuća jedinica 2,6-dimetil-1,4-fenilen oksida u SPPO

Homopolimeri / Homopolymers

PMMA - poli(metil-metakrilat)
poli(oClS) - poli(o-klorstiren)
PPO - poli(2,6-dimetil-1,4-fenilen oksid)
PS - polistiren

Kopolimeri / Copolymers

poli(MMA-ko-AN) - poli(metil-metakrilat-ko-akrilonitril)
poli(MMA-ko-MAN) - poli(metil-metakrilat-ko-maleinski anhidrid)
poli(PO-ko-SPO) - SPPO
poli(S-ko-AN) - poli(stiren-ko-akrilonitril)
poli(S-ko-MAN) - poli(stiren-ko-maleinski anhidrid)
poli(S-ko-MMA) - poli(stiren-ko-metil-metakrilat)
P(S-ko-oClS) - poli(stiren-ko-o-klorstiren)
P(S-ko-pClS) - poli(stiren-ko-p-klorstiren)
P(S-ko-pFS) - poli(stiren-ko-p-fluorstiren)
SPPO - statistički kopolimer poli(PO-ko-SPO)

LITERATURA / REFERENCES

1. Utracki, L. A. (Ed.): *Two-Phase Polymer Systems*, Progress in Polymer Processing, Hanser Publishers, Munich, 1991.
2. Privalko, V. P., Novikov, V. V.: *The Science of Heterogeneous Polymers*, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
3. Miles, I. S., Rostami, S. (Ed.): *Multicomponent Polymer Systems*, Longman Scientific and Technical, London, 1992.
4. Hollaway, L.: *Polymer Composites for Civil and Structural Engineering*, Blackie Academic & Professional, London, 1993.
5. Charrier, J. M.: *Polymeric Materials and Processing*, Hanser Publishers, Munich, 1990.
6. Utracki, L. A.: *Polymer Alloys and Blends, Thermodynamics and Reology*, Hanser Publishers, Munich, 1989.
7. Utracki, L. A.: *Encyclopedic Dictionary of Commercial Polymer Blends*, Chem-Tec Publishing, Toronto, 1994.
8. Work, J. W., Horie, K., Hess, M., Stepto, R. F. T.: *Definitions of Terms related to Polymer Blends, Composites, and Multiphase Polymeric Materials*, Pure Appl.Chem. 76(2004) 1985-2007.
9. Rogošić, M., Mencer, H. J.: *Osnove termodinamike polimernih mješavina*, Kem.Ind. 46(1997) 145-170.
10. Asselineau, L., Bogdanić, G., Vidal, J.: *Calculation of Thermodynamic Properties and Vapor-Liquid Equilibria of Refrigerants*, REF 25540, Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, 1977.
11. Bogdanić, G.: *A Versatile Algorithm for Calculating Vapor-Liquid Equilibria*, REF 26810, Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, 1978.
12. Bogdanić, G.: *A Versatile Algorithm for Calculating Vapor-Liquid Equilibria*, MAN-REF 26812, Institut Français du Pétrole, Rueil Malmaison, 1978.
13. Wen, H., Elbro, H. S., Alessi, P.: *Polymer Solution Data Collection*, Dechema Chemistry Series, Frankfurt, 1992.
14. High, M. S., Danner, R. P.: *Polymer Solution Handbook*; DIPPR 881 Project. Design Institute for Physical Property Data, 1992.
15. Bogdanić, G.: *Manual for Calculating Activities, Activity Coefficients and Enthalpies of Mixing from the Group-Contribution Flory EOS for Polymer Solutions*, MAN 9305, Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole, IVC-SEP, Phase Equilibria and Separation Processes, Lyngby, 1993.
16. Bogdanić, G., Berg, L. P.: *Manual for Estimation of Parameters for the Group-Contribution Flory Equation of State*, MAN 9306, Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Højskole, IVC-SEP, Phase Equilibria and Separation Processes, Lyngby, 1993.
17. Bogdanić, G., Jakab, L., Fredenslund, A.: *Pearson Type Distribution Functions for Polydisperse Polymer systems. Molar Mass Distributions for Thermodyna-*

- mic Modeling*, MAN 9328, Institut for Kemiteknik, Danmarks Tekniske Hojskole, IVC-SEP, Phase Equilibria and Separation Processes, 1993.
18. Bogdanić, G.: *Manual for Calculating Activities and Activity Coefficients from the UNIFAC-FV Model for Polymer Solutions*, MAN 9318, Institut for Kemiteknik, DTU, IVC-SEP, Phase Equilibria and Separation Processes, Lyngby, 1994.
 19. Bogdanić, G.: *Manual for Calculating Activities, Activity Coefficients and Enthalpies of Mixing from the Entropic-FV EOS for Polymer Solutions*, MAN 9347, Institut for Kemiteknik, DTU, IVC-SEP, Phase Equilibria and Separation Processes, Lyngby, 1996.
 20. Bogdanić, G., Vuković, R.: *Priručnik za procjenu parametara osrednjenog polja* (interni materijal), Ina - Industrija nafte d.d. Zagreb, Funkcija strategijskog razvitka, istraživanja i koordiniranja investicija, Zagreb, 1996.
 21. Bogdanić, G., Vidal, J.: *Manual for Estimation of Parameters for the UNIFAC-FV Segmental Interaction Model*, CNR, Author's Edition, Paris, 1997.
 22. Bogdanić, G., Vidal, J.: *Manual for Calculating Activities, Activity Coefficients and Enthalpies of Mixing from the UNIFAC-FV Segmental Interaction Model*, CNR, Author's Edition, Paris, 1997.
 23. Kambour, R. P., Bendler, J. T., Bopp, R. C.: *Phase Behavior of Polystyrene, Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide), and their Brominated Derivatives*, *Macromolecules* 16(1983) 753-757.
 24. ten Brinke, G., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Phase Behavior in Copolymer Blends. Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) and Halogen-Substituted Styrene Copolymers*, *Macromolecules* 16(1983) 1827-1832.
 25. Bondi, A.: *Van der Waals Volumes and Radii*, *J.Phys.Chem.* 68(1964) 441-451.
 26. Bondi, A.: *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, J.Wiley & Sons, Inc., New York, 1968.
 27. Vuković, R., Bogdanić, G., Erceg, A., Fleš, D., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Miscibility-Immiscibility Behavior in Copolymer Blends of Phenylsulfonylated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) and Poly(Styrene-co-o(p)-Chlorostyrene)*, *Thermochim.Acta* 306(1997) 135-141.
 28. Vuković, R.: *The Influence of Chemical Structure on Polymer-Polymer Miscibility*, *Polimeri* 16(1995) 44-55.
 29. Percec, S.: *Chemical Modification of Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) by Friedel-Crafts Reaction*, *J.Appl.Polym.Sci.*, 33(1987) 191-203.
 30. Ueda, H., Karasz, F. E.: *Miscibility in Blends of Chlorinated Polyethylene and Chlorinated Poly(Vinyl Chloride)*, *Polym.J.* 24(1992) 1363-1992.
 31. Fletcher, R.: *Practical Method of Optimization*, Wiley, New York, 1980.
 32. Vuković, R., Žuanić, M., Bogdanić, G., Kurešević, V., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Miscibility in Blends of Sulfonylated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) (SPPO) with Homopolymers of Halogen-Substituted Styrene Derivatives*, *Polymer* 34(1993) 1449-1453.
 33. ten Brinke, G., Rubinstein, E., Karasz, F. E., MacKnight, W. J., Vuković, R.: *Phase Behaviour in Copolymer Blends of Polystyrene and Poly(o-Chlorostyrene)*, *J.Appl.Phys.* 56(1984) 2440-2443.
 34. Cimmino, S., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Miscibility and Phase Behavior in Aromatic Polystyrene and Poly(o-Chlorostyrene-co-p-Chlorostyrene) Blends*, *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.* 30(1992) 49-59.
 35. Vuković, R., Kurešević, V., Žuanić, M.: *The Miscibility of Polymers Methyl Substituted Styrene Derivatives with Sulfonylated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Copolymers*, *Polimeri* 10(1989) 148-152.
 36. Vuković, R., Bogdanić, G., Erceg, A., Fleš, D., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Miscibility and Phase Separation Study in the Blends of Random Copolymers of Poly(o(p)-Fluorostyrene-co-o(p)-Bromostyrene) with Phenylsulfonylated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Copolymers by Thermal Methods*, *Thermochim.Acta* 285(1996) 141-154.
 37. Vuković, R., Bogdanić, G., Erceg, A., Fleš, D., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Copolymer Blends of Phenylsulfonylated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) and Poly(p-Fluorostyrene-co-p(o)-Chlorostyrene)*, *Thermochim.Acta* 275(1996) 259-268.
 38. Vuković, R., Bogdanić, G., Erceg, A., Fleš, D., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Phase Behavior in Blends of Poly(Styrene-co-o(p)-Bromostyrene) and Phenylsulfonylated Poly(2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide) Copolymers*, *Polymer* 39(1998) 2847-2850.
 39. Bogdanić, G., Vuković, R., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Estimation of the Segmental Interaction Parameters of Polymer Blends Based on Styrene and 2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide Derivatives*, *Fluid Phase Equil.* 139(1997) 277-294.
 40. Vuković, R., Bogdanić, G., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Phase Behavior and Miscibility in Polymer Blends Containing Styrene and 2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide Derivatives*, *J.Phys.Chem.Ref.Data* 28(1999) 851-868.
 41. Zhikuan, C., Karasz, F. E.: *Miscibility in (A-B)/(C-D) Copolymer Blends*, *Macromolecules* 25(1992) 4716-4720.
 42. Bogdanić, G., Vuković, R., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Phase Behavior and Miscibility Electronic Data Base of Binary Polymer Blends Based on Styrene and 2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide*, 20th European Seminar on Applied Thermodynamics, ESAT 2003, *Preprints*, 327-331, Lahnstein, Germany, 2003.
 43. Bogdanić, G., Vuković, R., Karasz, F. E., MacKnight, W. J.: *Phase Behavior and Miscibility Electronic Data Base of Binary Polymer Blends Based on Styrene and 2,6-Dimethyl-1,4-Phenylene Oxide*, *J.Phys.Chem.Ref.Data* (priredeno za tisak), 2005.

DOPISIVANJE / CORRESPONDENCE

Dr. sc. Grozdana Bogdanić
 INA - Industrija nafte d.d., Sektor istraživanja i razvoja
 Lovinčičeva bb, p.p. 555
 HR-10 002 Zagreb, Hrvatska / Croatia
 Tel.: +385-1-23-81-645, Faks: 385-1-24-52-794
 E-mail: grozdana.bogdanic@ina.hr

SAJAMSKE PRIREDBE

Priredila: Gordana BARIĆ

2005.

4. - 6. 10.

INTERPLAS 2005, Birmingham Nec, Velika Britanija

Obavijesti: Chris James, Reed Exhibitions,

Tel.: +44 20 8910 7769, Faks: +44 20 8910 7866, E-mail: Chris.James@reedexpo.co.uk

14. - 18. 11.

EUROPLAST 2005, Paris, Francuska

Obavijesti: Reed Exhibitions France, 70, rue Rivay, F-92532 Levallois Perret Cadex,

Tel.: +33 (1) 47 562 131, Faks: +33 (1) 47 562 140,

E-mail: info@europlast-paris.com, www.europlast-paris.com

30. 11. - 3. 12.

turntec 2005, Frankfurt/Main, Njemačka

Obavijesti: DEMAT GmbH, Exhibition Management turntec 2005, P.O. Box 11 06 11,

D-60041 Frankfurt/Main, Tel.: +49 69 27 40 030, Faks: +49 69 27 400 340,

E-mail: turntec@demat.com, www.turn-tec.com

30. 11. - 3. 12.

EuroMold 2005, Frankfurt/Main, Njemačka

Obavijesti: DEMAT GmbH, Exhibition Management EuroMold 2005, P.O. Box 11 06 11,

D-60041 Frankfurt/Main, Tel.: +49 69 27 40 030, Faks: +49 69 27 400 340,

E-mail: euromold@demat.com, www.euromold.com

2006.

14. - 18. 2.

PLAST '06 - International exhibition for plastics and rubber industries, Milano, Italija

Obavijesti: PROMAPLAST srl, Tel.: +39 02 82 283 756, Faks: +39 02 57 512 490,

E-mail: info@plast06.org, www.plast06.org

16. - 18. 5.

IRC - CCG - Internationl exhibition and conference for the rubber industry, Lyon, Francuska

Obavijesti: Patricia Guillamot, Communication manager for the exhibition, E.T.A.I., 48-50, rue Benoit Malon,

F-94250 Gentilly, Tel.: +33 1 41 98 40 29, E-mail: pguillamot@etai.fr