

IZABELA KRUSZELNICKA, TOMASZ STERZYŃSKI

Politechnika Poznańska  
Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej  
Zakład Polimerów  
Pl. M. Skłodowskiej-Curie 2, 60-965 Poznań  
e-mail: Izabela.Garczyk@fct.put.poznan.pl

## Reologiczna i strukturalna ocena mieszanin polimerowych w warunkach inwersji faz<sup>\*)</sup>

### RHEOLOGICAL AND STRUCTURAL ASSESSMENTS OF POLYMER BLENDS IN PHASE INVERSION CONDITIONS

**Summary** — The aim of the work was to estimate the range of phase inversion occurring dependently on the composition of the blends of two types of isotactic polypropylene with polycarbonate [PP(S901)/PC and PP(PEL)/PC]. The study consists of the assessment of rheological properties (Fig. 2 and 3) and observations of the structure by polarized light optical microscopy (Fig. 4 and 5) as well as scanning electron microscopy (Fig. 6 and 7). The results of the structure investigations confirmed the statement that observed abrupt changes of viscosity were caused by phase inversion. The phase inversion consists here in both PP and PC functioning either as a matrix or a dispersed phase, dependently on the composition. The effect of amorphous PC phase on *i*-PP crystallization has been also discussed. Characteristic transition illustrating the phase inversion in the range of 80—85 wt. % of PC in PP(S901)/PC blend and in the range of 85—90 wt. % of PC in PP(PEL)/PC blend was determined. A correlation between the point of phase inversion occurring, determined experimentally with that one calculated on the basis of mathematical models, taken from the literature (Table 1), is presented.

**Key words:** polymer blends, isotactic polypropylene, polycarbonate, rheological properties, structure of the blend, phase inversion.

### PODSTAWY TEORETYCZNE

Tworzenie mieszanin polimerów w stanie ciekłym jest jedną z metod otrzymywania nowych materiałów o właściwościach zmodyfikowanych w porównaniu z właściwościami poszczególnych składników. Polimery są na ogół niemieszalne ze sobą, tak więc ich mieszaniny tworzą układy wielofazowe. Zjawisko mieszalności lub niemieszalności składników w materiale złożonym z dwóch lub kilku polimerów wpływa na jego strukturę fazową, a więc na właściwości fizyczne i użytkowe. W mieszaninie polimerowej o ograniczonej mieszalności tworzy się struktura osnowo-domenowa. Oznacza to, że w fazie ciągłej (zwanej osnową, a często również matrycą) druga faza polimerowa jest zdyspergowana — najczęściej w postaci bardzo małych obsza-

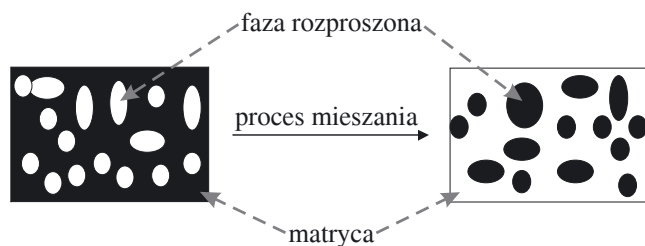
rów (domen). Kształty i wymiary tych domen nie są jednak stabilne i w stanie ciekłym, gdy na polimer działają siły styczne i rozciągające, istnieje tendencja do dalszej separacji fazowej [1, 2] i utrwalenia stanu układu heterofazowego.

Ważnym czynnikiem w przypadku układu heterofazowego jest uzyskanie odpowiedniego stopnia zdyspergowania fazy rozproszonej w osnowie oraz zmniejszenie napięcia powierzchniowego między fazami. W dwufazowych mieszaninach polimerowych można wyróżnić cztery typy rozkładu fazowego: dyspersyjny, fibrylarny, lamelarny i wzajemnie przenikające się sieci [1—4].

Zamiana faz polimerowych jest zdefiniowana [5] jako proces, w którym dwie fazy zmieniają swoje funkcje w miarę wzrostu zawartości jednej z nich. W punkcie inwersji faza zdyspergowana staje się ciągłą a faza ciągła — zdyspergowaną (rys. 1).

Badania dwufazowych mieszanin polimerowych wykazały, że gdy oba składniki mają równe wartości

<sup>\*)</sup> Artykuł zawiera treść referatu wygłoszonego w ramach IX Profesorskich Warsztatów Naukowych „Przetwórstwo tworzyw polimerowych”, Szczecin—Dziwnówek, 10—12 maja 2004 r.



Rys. 1. Schematyczna ilustracja zjawiska inwersji faz  
Fig. 1. Schematic presentation of phase inversion phenomenon

lepkości dynamicznej, to zjawisko inwersji faz występuje wówczas, gdy ułamki objętościowe obydwu składników wynoszą 0,5. Jeżeli natomiast lepkość tych komponentów znacznie różni się, wówczas skład odpowiadający punktowi inwersji faz jest przesunięty w kierunku mieszaniny bogatszej w składnik o większej lepkości dynamicznej [5].

Procentowy skład mieszaniny w punkcie inwersji jest opisywany za pomocą półempirycznych modeli opartych na lepkości dynamicznej  $\eta_i$  składników (gdzie  $i = 1, 2$ ). W celu wyznaczenia punktu inwersji faz Avgeropoulos [6, 7] zaproponował następującą zależność pomiędzy momentem obrotowym napędu mieszalnika pomiarowego ( $T_i$ ) i uławkami objętościowymi składników w mieszaninie ( $\varphi_i$ ) [6, 7]:

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \quad (1)$$

Dzięki wprowadzeniu do tej zależności wartości momentu obrotowego mieszalnika charakteryzującego właściwości lepkośćprężyste danego materiału, Avgeropoulos uwzględnił wszystkie siły styczne oraz rozciągające oddziaływujące na uplastyczniony polimer podczas mieszania. Jordhamo [8, 9] zaproponował równanie łączące skład fazy nieciągłej ze stosunkiem lepkości dynamicznej ( $\eta_i$ ) dwóch faz:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} \cdot \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \equiv 1 \quad (2)$$

gdzie:  $\varphi_i$  — udział objętościowy danej fazy.

Paul i Barlow [10, 11] proponują przewidywanie punktu inwersji faz na podstawie podobnych założeń teoretycznych. W odniesieniu do stosunku lepkości dynamicznej  $p_o$

$$p_o = \frac{\eta_1}{\eta_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \quad (3)$$

odpowiadający inwersji faz udział objętościowy  $\varphi_2$  wynosi

$$\varphi_2 = 1 - \varphi_1 \quad (4)$$

Miles i Zurek [11, 12], opierając się na założeniach Avgeropoulosa przyjęli, że punkt inwersji faz może być zdefiniowany w sposób precyzyjny poprzez jego powią-

zanie z efektywnym stosunkiem lepkości dynamicznej ( $p_{eff}$ ) zależnym od szybkości ścinania

$$p_{eff} = p(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2} \quad (5)$$

$$\varphi_2 = \frac{1}{p_{eff} + 1} \quad (6)$$

gdzie:  $\eta_i(\dot{\gamma})$  — lepkość polimeru odpowiadająca danej szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  występującej podczas mieszania.

Metelkin i Blekhet [13] przedstawili udział objętościowy odpowiadający występowaniu zjawiska inwersji faz w postaci

$$\varphi_2 = \frac{1}{1 + p_{eff} F(p_{eff})} \quad (7)$$

gdzie  $F(p_{eff}) = 1 + 2,25 \log p_{eff} + 1,81 (\log p_{eff})^2$  (8)

Utracki [1, 5, 7] użył teorii, która opisuje wpływ zdyspergowanych cząstek na lepkość dynamiczną cieczy. Przyjął, że inwersja faz występuje wówczas, gdy lepkość dyspersji składnika A w składniku B równa się lepkości dyspersji składnika B w składniku A. Wynikiem jest:

$$\varphi_2 = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\log \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right)}{[\eta]} \right) \quad (9)$$

gdzie:  $[\eta]$  — bezwymiarowa graniczna liczba lepkościowa fazy zdyspergowanej.

W celu dopasowania wyników doświadczalnych wybrano wartość  $[\eta] = 1,9$ .

Prowadzono również badania strukturalne różnych mieszanin dwufazowych z wykorzystaniem mikroskopii optycznej i skaningowej mikroskopii elektronowej [4, 14–18]. Na ich podstawie można wnioskować, że w warunkach niektórych udziałów masowych określonych tworzyw polimerowych następuje inwersja faz, którą potwierdzają przeprowadzone badania reologiczne i mechaniczne, a także rozważania teoretyczne.

W Zakładzie Polimerów Politechniki Poznańskiej prowadzi się badania nad mieszaninami polipropylenu (PP) z poliwęglanem (PC) oraz polietylenu (PE) z PC, stanowiącymi układy niemieszalne charakteryzujące się dwufazową strukturą heterogeniczną [19].

Celem badań przedstawionych w niniejszej publikacji było wyznaczenie zależności zakresu, w którym występuje zjawisko inwersji faz, od składu i lepkości poszczególnych składników mieszanin. W szczególności dążymy do wyznaczenia tego zakresu na podstawie oceny właściwości reologicznych i obserwacji struktury. Ponadto porównujemy wyniki badań doświadczalnych z obliczeniami wykonanymi z zastosowaniem modeli.

Artykuł stanowi fragment szerszych prac badawczych nad zjawiskiem inwersji faz obserwowanym w mieszaninach polimerowych.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

## Materiały

Do wytworzenia mieszanin dwuskładnikowych zastosowano następujące tworzywa polimerowe:

— polipropylen izotaktyczny — PP(S901) firmy Orlen SA, o wskaźniku szybkości płynięcia (*MFR*) = 25—35;

— polipropylen izotaktyczny PP(PEL) firmy Borealis, o *MFR* = 18;

— poliwęglan — „Durolon 2200IR” firmy Policarbonatos do Brasil S.A., *MFR* = 12.

## Sporządzanie mieszanin

Różniące się składem mieszaniny PP/PC przygotowywano w wyniku zmieszania wyjściowych polimerów w stanie stopionym w komorze mieszalnika przy użyciu plastografometru Brabendera. Zastosowano następujące warunki procesu mieszania: temperatura komory 250 °C, szybkość obrotowa gniotowników 26 obr./min, czas mieszania 10 min. W przypadku układu PP(S901)/PC sporządzono 7 próbek w przedziale składow 20—80 % mas. każdego składnika, a w przypadku układu PP(PEL)/PC — 9 próbek od stosunku PP(PEL):PC = 10:90 do 80:20.

## Pomiar właściwości reologicznych

Po ujednorodnieniu poszczególnych mieszanin w plastografometrze Brabendera mierzono ich wskaźniki szybkości płynięcia. Pomiary masowego natężenia przepływu  $\dot{M}$  pozwoliły na określenie objętościowego natężenia przepływu ( $\dot{Q}$ ), z zależności [20—22]:

$$\dot{Q} = \frac{\dot{M}}{\rho(p, T)} \quad (\text{w m}^3/\text{s}) \quad (10)$$

gdzie:  $\rho$  — gęstość materiału polimerowego w danych warunkach przetwórczych (ciśnienie  $p$ , temperatura  $T$ ).

Wartości  $\rho$  wyznaczono na podstawie wykresów  $pVT$  [21].

Znajomość objętościowego natężenia przepływu  $\dot{Q}$  oraz spadku ciśnienia  $\Delta p$  na długości dyszy umożliwiły wyznaczenie wartości szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  i naprężenia stycznego  $\tau$  na podstawie zależności literaturowych [16, 22, 23]:

$$\dot{\gamma}_w = \frac{4 \cdot \dot{Q}}{\pi \cdot R_k^3} \quad (\text{w s}^{-1}) \quad (11)$$

gdzie:  $\dot{\gamma}_w$  — szybkość ścinania wyznaczona przy ściance dyszy,

$$\tau = \frac{\Delta p \cdot R_k}{2 \cdot L_k} = \frac{F / \pi \cdot R_c^2}{2 L_k} \cdot R_k \quad (\text{w Pa}) \quad (12)$$

gdzie:  $\tau$  — naprężenie styczne przy ściance dyszy,  $L_k$  — długość dyszy,  $R_k$  — promień dyszy,  $R_c$  — promień cylindra,  $F$  — obciążenie.

Aby wyznaczyć krzywe lepkości oznaczano wartości *MFR* w temp. 250 °C pod obciążeniem 22 N, 32 N oraz 50 N. Tego typu procedura obliczeniowa pozwala na wykreślenie przebiegów krzywych lepkości dynamicznej w szerszym zakresie szybkości ścinania

$$\eta = f(\dot{\gamma}_w) \quad (\text{w Pa} \cdot \text{s}) \quad (13)$$

W powyższych obliczeniach nie uwzględniono poprawki Rabinowitscha, ani też poprawki Bagley'a. Badania reologiczne mające na celu wyznaczenie zakresu składu mieszanin, któremu odpowiada inwersja faz, prowadzono pod stałym obciążeniem (32 N). Dobierając warunki pomiarów *MFR* kierowano się badaniami wstępnymi tych układów.

## Struktura mieszanin

Strukturę badanych próbek analizowano stosując mikroskop optyczny z przystawką polaryzacyjno-interferencyjną „Biolar PJ” (produkcji Polskich Zakładów Optycznych) sprzężony z kamerą. Próbki do badań przygotowywano w postaci cienkich folii krystalizowanych swobodnie na stoliku Boetiusa, począwszy od temp. 250 °C. Strukturę mieszanin oceniano również stosując skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) „Cam-Scan” firmy ElectronOptics. Przełomy próbek mieszanin polimerów do obserwacji SEM przygotowywano na drodze zanurzenia w ciekłym azocie, łamania i napyłania stopem złota.

## Metodyka porównywania wyników badań doświadczalnych z obliczeniami teoretycznymi

Aby zastosować modele pozwalające na przewidywanie punktu inwersji faz, należy określić lepkość dynamiczną każdego ze składników mieszaniny w warunkach różnych szybkości ścinania. W naszym przypadku obliczenia dotyczyły szybkości ścinania 50, 100 i 200 s<sup>-1</sup>. W obliczeniach przewidywanych punktów inwersji faz wykorzystaliśmy pomiary *MFR* przeprowadzone pod stałym obciążeniem tłoka wynoszącym 32 N.

Korzystaliśmy tutaj z uniwersalnego modelu Winogradowa i Małkina [24], dzięki któremu jest możliwe przybliżone wyznaczenie krzywych lepkości. Na podstawie równania (14) określono dynamiczną lepkość zerową  $\eta_0(T)$ , stosując do tego celu program „Mathcad”.

$$\eta(\dot{\gamma}, T) = \frac{\eta_0(T)}{1 + A_1 [\eta_0(T)]^\alpha + A_2 [\eta_0(T)]^{2\alpha}} \quad (14)$$

gdzie:  $\eta(\dot{\gamma}, T)$  — lepkość odpowiadająca szybkości ścinania  $\dot{\gamma}$  w temperaturze  $T$ ;  $\eta_0(T)$  — lepkość odpowiadająca zerowej szybkości ścinania w temperaturze  $T$ ;  $A_1 = 1,386 \cdot 10^{-2}$ ,  $A_2 = 1,462 \cdot 10^{-3}$  oraz  $a = 0,355$  — stałe niezależne od rodzaju materiału.

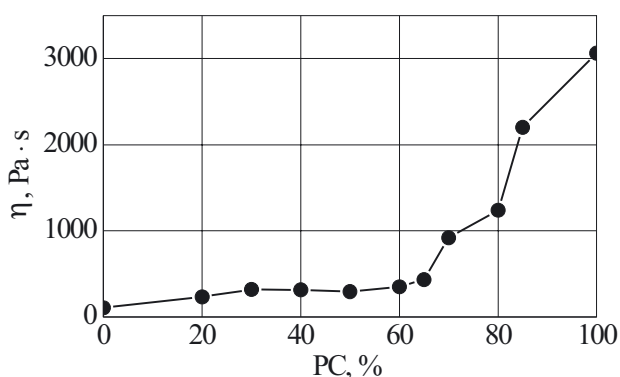
Jedynym parametrem materiałowym opisanego modelu jest lepkość zerowa zależna od temperatury i ciś-

nienia. Znajomość lepkości zerowej pozwoliła na wyznaczenie teoretycznej lepkości w warunkach innych wartości szybkości ścinania, zgodnie z zależnością (11), a następnie na określenie przebiegu teoretycznej krzywej lepkości dynamicznej w temp. 250 °C.

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

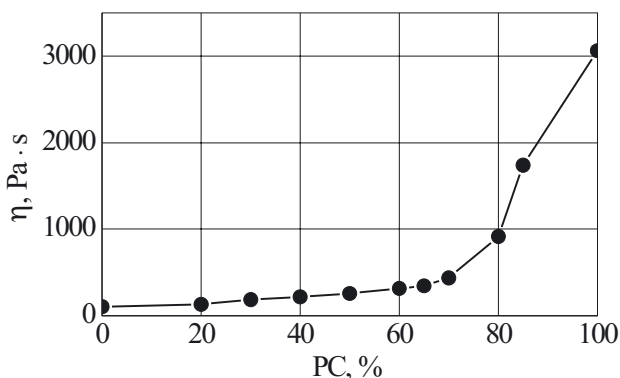
### Właściwości reologiczne

Wzrost zawartości PC wywołuje wyraźne zwiększenie lepkości dynamicznej obu typów mieszanin — PP(S901)/PC oraz PP(PEL)/PC. W przypadku mieszaniny PP(PEL)/PC gwałtowna zmiana lepkości następuje w obszarze 85—90 % mas. PC (rys. 2), natomiast w mieszaninie PP(S901)/PC — w przedziale 80—85 % mas. poliwęglanu (rys. 3).



Rys. 2. Zależność lepkości ( $\eta$ ) w temp. 250 °C od składu mieszaniny PP(PEL)/PC

Fig. 2. Dependence of viscosity ( $\eta$ ) at temp. 250 °C on the composition of PP(PEL)/PC blend



Rys. 3. Zależność lepkości ( $\eta$ ) w temp. 250 °C od składu mieszaniny PP(S901)/PC

Fig. 3. Dependence of viscosity ( $\eta$ ) at temp. 250 °C on the composition of PP(S901)/PC blend

Skokową zmianę lepkości tłumaczy się występowaniem zjawiska inwersji faz, czyli na podstawie zależności lepkości w funkcji zawartości PC można przypuszczać, że fazą ciągłą po przekroczeniu powyżej przedsta-

wionych udziałów masowych staje się poliwęglan, natomiast polipropylen staje się fazą rozproszoną.

### Wyznaczanie punktu inwersji faz na podstawie modeli

Obliczenie lepkości pozwoliło na wyznaczenie punktu inwersji faz, zgodnie z modelami półempirycznymi Milea i Zurecka [równanie (5)], Metelkina i Blekhta [równanie (7)] oraz Utrackiego [równanie (9)]. Wszystkie wymienione modele uzależniają punkt inwersji fazowej od stosunku lepkości dynamicznej ( $p_{eff}$ ) składników mieszaniny, określonego w warunkach szybkości ścinania odpowiadającej danym warunkom mieszania. Stosunki lepkości PP do lepkości PC obliczyliśmy dzieląc lepkość dynamiczną odpowiedniego polipropylenu przez lepkość dynamiczną PC w warunkach takiej samej szybkości ścinania. Wartość lepkości odczytywaliśmy każdorazowo z zależności uzyskanych na podstawie badań. Z zastosowaniem modeli, na podstawie stosunków lepkości PP do lepkości PC, obliczyliśmy teoretyczny udział objętościowy składnika o mniejszej lepkości ( $\varphi_2$ ), który odpowiada występowaniu inwersji faz.

T a b e l a 1. Teoretyczne punkty inwersji faz w układach PP/PC (obciążenie 32 N)

T a b l e 1. Theoretical points of phase inversion in PP/PC blends (load 32 N)

Mieszanina	Udział objętościowy ( $\varphi_2$ ), model (6)	Udział objętościowy ( $\varphi_2$ ), model (7)	Udział objętościowy ( $\varphi_2$ ), model (9)
$\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$			
PP(S901)/PC	0,70	0,85	0,60
PP(PEL)/PC	0,69	0,83	0,59
$\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$			
PP(S901)/PC	0,69	0,84	0,59
PP(PEL)/PC	0,68	0,83	0,59
$\dot{\gamma} = 200 \text{ s}^{-1}$			
PP(S901)/PC	0,69	0,82	0,59
PP(PEL)/PC	0,68	0,83	0,58

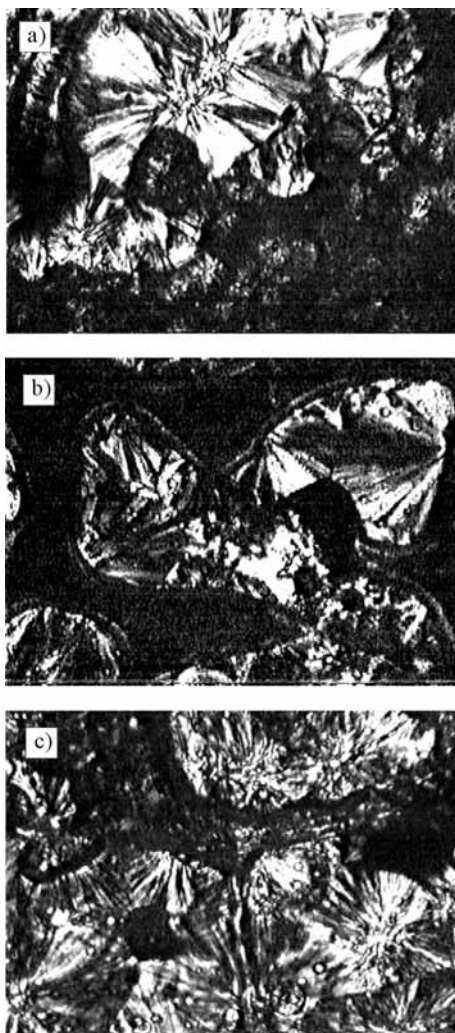
Wyniki przewidywań teoretycznych zawiera tabela 1. Analizując uzyskane dane (por. rys. 2 i 3) można stwierdzić, że rodzaj zastosowanego w mieszaninie polipropylenu [PP(S901) lub PP(PEL)] oraz szybkość ścinania ( $\dot{\gamma} = 50, 100$  lub  $200 \text{ s}^{-1}$ ), w odniesieniu do której obliczyliśmy lepkość, nie wywierają istotnego wpływu ani na wartość  $p_{eff}$ , ani na wartości udziałów objętościowych ( $\varphi_2$ ).

Biorąc pod uwagę przedstawione rezultaty obliczeń można stwierdzić, że położenie punktu inwersji faz zaobserwowane na drodze doświadczalnej jest zbliżone do wyniku uzyskanego z wykorzystaniem modeli półempirycznych. Najlepszą zgodność doświadczeń i obliczeń półempirycznych otrzymaliśmy w przypadku modelu Metelkina i Blekhta [równanie (7)].

### Struktura mieszanin

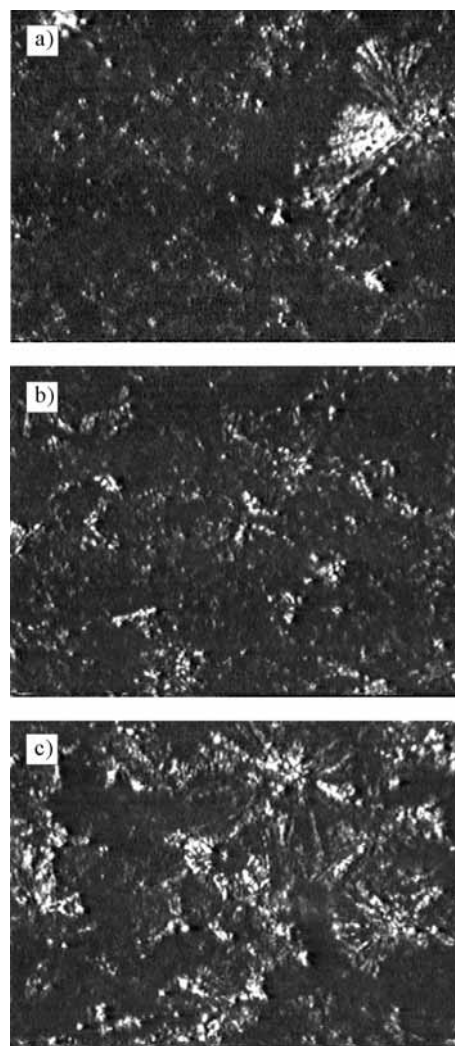
Obserwacje omawianych układów przeprowadzone przy użyciu mikroskopii polaryzacyjnej oraz metodą SEM pozwalają na zaobserwowanie wyraźnej zmiany struktury w zależności od ich składu, co potwierdza obecność dwóch faz w mieszaninach PP/PC.

Jak wspomniano poprzednio, pomiary właściwości reologicznych, a także rozważania teoretyczne wskazują na to, że inwersja faz w badanych układach zachodzi wówczas, gdy mieszaniny zawierają od ok. 80 % do 90 % mas. PC; dotyczy to zarówno mieszanin PC z PP(S901) jak i z PP(PEL). Ocenę struktury mieszanin prowadziliśmy w odniesieniu do zawartości PC większych i mniejszych niż wyznaczone reologicznie zakresy inwersji faz.



Rys. 4. Struktura mieszanin polimerowych — obserwacje metodą mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym, przekątna zdjęcia 540  $\mu\text{m}$ : a) PP(S901)/PC (30/70), b) PP(S901)/PC (50/50), c) PP(S901)/PC (70/30)

Fig. 4. The structures of polymer blends observed by polarized light optical microscopy, diagonal of the picture 540  $\mu\text{m}$ : a) PP(S901)/PC(30/70), b) PP(S901)/PC(50/50), c) PP(S901)/PC(70/30)

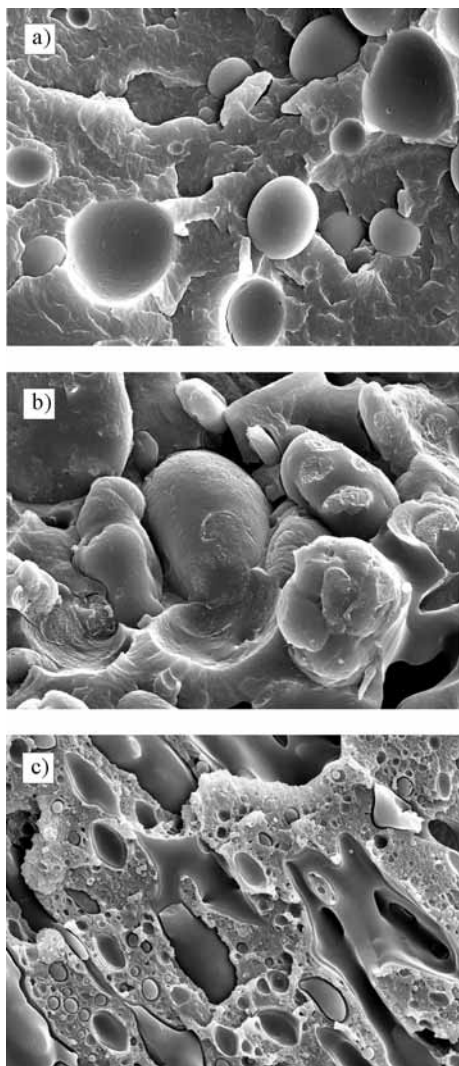


Rys. 5. Struktura mieszanin polimerowych — obserwacje metodą mikroskopii optycznej w świetle spolaryzowanym, przekątna zdjęcia 540  $\mu\text{m}$ : a) PP(PEL)/PC (30/70), b) PP(PEL)/PC (50/50), c) PP(PEL)/PC (70/30)

Fig. 5. The structures of polymer blends observed by polarized light optical microscopy, diagonal of the picture 540  $\mu\text{m}$ : a) PP(PEL)/PC(30/70), b) PP(PEL)/PC(50/50), c) PP(PEL)/PC(70/30)

Na wykonanych przy użyciu mikroskopu optycznego zdjęciach mieszanin PP(S901)/PC (rys. 4) i PP(PEL)/PC (rys. 5), bez względu na ich skład, obserwuje się wyraźnie ukształtowaną strukturę sferuliczną.

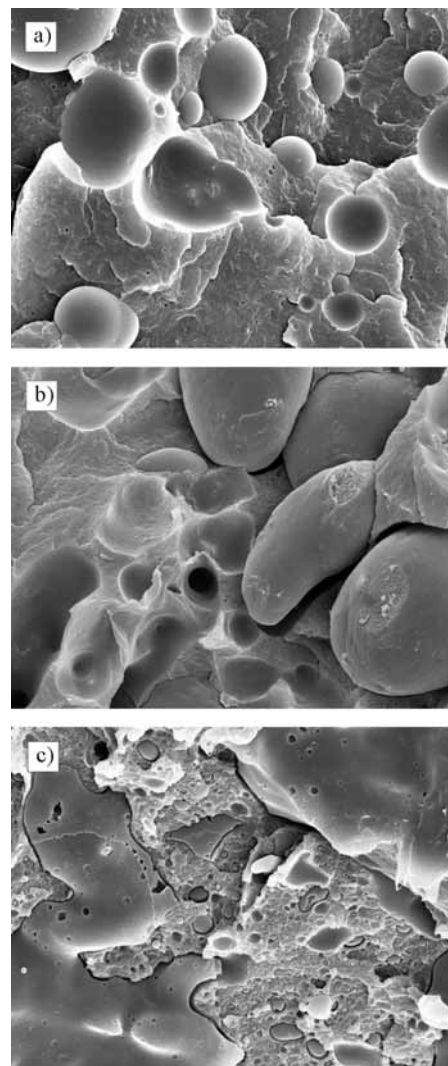
Analizując te zdjęcia można zauważyć wpływ zawartości amorficznego PC na kształtowanie się granic pomiędzy sferolitami utworzonymi przez krystalizujący izotaktyczny PP. Zwiększanie udziału PC (c  $\rightarrow$  a) prowadzi do tworzenia się sferolitów *i*-PP z wyraźnie zaznaczonymi krawędziami. Tworzą one na ogół odcinki proste, ostro odcinające granice pomiędzy poszczególnymi sferolitami. I odwrotnie, im mniejszy jest udział poliwęglanu w badanych mieszaninach (a  $\rightarrow$  c) tym granice pomiędzy sferolitami *i*-PP stają się bardziej rozmy-



Rys. 6. Struktura mieszanin polimerowych — obserwacje metodą SEM, przekątna zdjęcia 130  $\mu\text{m}$ : a) PP(S901)/PC (30/70), b) PP(S901)/PC (50/50), c) PP(S901)/PC (70/30)  
 Fig. 6. The structures of polymer blends observed by SEM, diagonal of the picture 130  $\mu\text{m}$ : a) PP(S901)/PC(30/70), b) PP(S901)/PC(50/50), c) PP(S901)/PC(70/30)

te, natomiast obszary PC można obserwować jako drobne wtrącenia pomiędzy ich granicami; jest to szczególnie wyraźne na rys. 4. Na podstawie zdjęć (rys. 4 i 5) można więc wnioskować o pewnym oddziaływaniu amorficznych obszarów PC na proces krystalizacji PP.

Podobne zjawisko oddziaływania polimeru amorficznego — poli(metakrylanu metylu) (PMMA) — na strukturę krystalicznego poli(tlenku etylenu) (PEOX) obserwowano w przypadku krystalizacji z roztworu mieszanin tych polimerów [25]. Obecność PMMA, nawet w małym stężeniu, spowodowała utworzenie nieregularnych granic pomiędzy sferolitami PEOX. Można więc sądzić, że niewielkie dodatki polimeru bezpostaciowego wywołują zakłócenia w regularnym wzroście sferolitów, powodując ich niejednoczesne zarodkowanie, a w konsekwencji różną szybkość promieniowego rozwoju.



Rys. 7. Struktura mieszanin polimerowych — obserwacje metodą SEM, przekątna zdjęcia 130  $\mu\text{m}$ : a) PP(PEL)/PC (30/70), b) PP(PEL)/PC (50/50), c) PP(PEL)/PC (70/30)  
 Fig. 7. The structures of polymer blends observed by SEM, diagonal of the picture 130  $\mu\text{m}$ : a) PP(PEL)/PC(30/70), b) PP(PEL)/PC(50/50), c) PP(PEL)/PC(70/30)

Wpływ obecności różnych materiałów (np. ataktycznego polistyrenu, poliimidu i politetrafluoroetyleny) na przebieg krystalizacji izotaktycznego PP szczegółowo opisali autorzy pracy [26]. Przedmiotem prac tej samej grupy badawczej było scharakteryzowanie zależności przebiegu zarodkowania sferolitów oraz krystalizacji *i*-PP w nanokompozytach tego polimeru od obecności napełniacza (montmorylonitu) i kompatybilizatora [27, 28].

Tworzenie się sferolitów *i*-PP o regularnych i wyraźnych granicach, co zaobserwowaliśmy w przypadku mieszanin o przeważającym udziale PC, można wytłumaczyć „termostatującym” oddziaływaniem stopionego amorficznego PC podczas krystalizacji *i*-PP. Tego typu oddziaływanie prowadzi więc prawdopodobnie do wytworzenia warunków cieplnych sprzyjających jednoczesnemu zarodkowaniu i regularnemu wzrostowi sfe-

rolitów, prowadzącemu w konsekwencji do prostoliniowych granic między sferolitami i-PP.

Obserwacje powierzchni przelomów wykonane metodą SEM potwierdzają istnienie struktury fazowej w analizowanych mieszaninach polimerowych (rys. 6 i rys. 7). W całym zakresie składów, oba typy badanych mieszanin charakteryzuje drobne i równomierne zdyspergowanie faz, co może również świadczyć o właściwym doborze parametrów technologicznych ich wytwarzania.

W mieszaninach o wyraźnie przeważającym udziale poliwęglanu fazą rozproszoną jest dobrze zdyspergowany PP(S901) bądź PP(PEL) (rys. 6a i 7a). Obserwowany tu kulisty kształt tych wydzieleni i ostro zarysowane granice świadczą o dużym napięciu powierzchniowym i słabej adhezji międzyfazowej [29, 30].

#### PODSUMOWANIE

Analiza zmian lepkości dynamicznej układów polimerowych — mieszanin izotaktycznego polipropylenu z poliwęglanem — w zależności od ich składu pozwoliła na wyznaczenie charakterystycznego przejścia obrazującego inwersję faz w przedziale 80—85 % mas. PC w mieszaninie PP(S901)/PC oraz w obszarze 85—90 % mas. PC w mieszaninie PP(PEL)/PC. W przypadku analizowanych mieszanin obserwuje się korelację pomiędzy punktem występowania inwersji faz określonym doświadczalnie z wyznaczonym obliczeniowo, na podstawie półempirycznych modeli, zwłaszcza z zastosowaniem modelu Metelkina i Blekhta.

Twierdzenie, że zaobserwowane przez nas skokowe zmiany lepkości są spowodowane zjawiskiem inwersji faz zostało potwierdzone badaniami strukturalnymi. Obserwacje mikroskopowe (mikroskopia optyczna i SEM) wykazały obecność dwóch faz w mieszaninach PP/PC, przy czym w zależności od składu następuje zamiana tych polimerów w roli osnowy (matrycy) bądź fazy rozproszonej. Na podstawie badania struktury można też wnioskować o oddziaływaniu bezpostaciowej fazy PC na proces krystalizacji PP.

Przedstawione wyniki badań mieszanin PP(S901)/PC i PP(PEL)/PC w pełnym zakresie składów oraz lepsze zrozumienie zjawiska inwersji faz polimerowych powinno umożliwić przewidywanie właściwości tych mieszanin, a także dobór odpowiedniego stosunku składników w zależności od oczekiwanych właściwości wytworu użytkowego. Otrzymywanie na tej podstawie materiałów o określonych właściwościach stanowi przedmiot dalszych naszych badań.

#### LITERATURA

1. Utracki L. A.: „Polymer Alloys and Blends. Thermodynamics and Rheology”, Hanser Publishers, Monachium—Wiedeń 1990.

2. Kozłowski M.: *J. Polym. Eng.* 1995, **14**, 15.
3. Kellar K., Ciesielska D.: *Polimery* 1995, **40**, 298.
4. Janik J., Królikowski W.: *Polimery* 2002, **47**, 250.
5. Steinmann S., Gronski W.: *Polymer* 2001, **42**, 6619.
6. Avgeropoulos G. N., Weissert F. C., Biddison P. H., Böhm G. G. A.: *Rubber Chem. Technol.* 1976, **49**, 93.
7. Chuai C. Z., Almdal K., Lyngaae-Jorgensen J.: *Polymer* 2003, **44**, 481.
8. Jordhamo G. M., Manson J. A., Sperling L. J.: *J. Polym. Eng. Sci.* 1986, **23**, 517.
9. Mekhileft N., Verhoogt H.: *Polymer* 1996, **37**, 4069.
10. Paul D. R., Barlow J. W.: *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.* 1980, **18**, 109.
11. Jafari S. H., Potschke P., Stephan M., Warth H., Alberts H.: *Polymer* 2002, **43**, 6985.
12. Miles I. S., Zurek A.: *Polym. Eng. Sci.* 1988, **28**, 796.
13. Metelkin V. I., Blekht V. S.: *Colloid J. USSR* 1984, **46**, 425.
14. Iniguez C. G., Michel E., Gonzalez-Romero V. M., Gonzalez-Nunez R.: *Polym. Bull.* 2000, **45**, 295.
15. Lyngaae-Jorgensen J., Utracki L. A.: *Polymer* 2003, **44**, 1661.
16. Steinmann S., Gronski W.: *Rheol. Acta* 2002, **41**, 77.
17. Willemse R. C., Posthuma B.: *Polymer* 1998, **39**, 5879.
18. Everaert V., Aerts L., Groeninckx G.: *Polymer* 1999, **40**, 6627.
19. Kruszelnicka I., Sterzyński T.: „Rheological and Morphological Estimation of Phase Inversion of Polyolefin/Polycarbonate Blends” w „Technomer 2003, 18. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren”, wyd. Institut für Print- und Medientechnik Technische Universität Chemnitz 2003.
20. Rauwendaal Ch.: „Polymer Extrusion”, Hanser Publishers, Monachium 2001.
21. Domininghaus H.: „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften”, VDI Verlag, Düsseldorf 1968.
22. Sikora R.: „Techniki wytwarzania — Przetwórstwo tworzyw wielkocząsteczkowych”, PWN, Warszawa 1987.
23. Ferguson J., Kembłowski Z.: „Reologia stosowania płynów”, Wyd. MARCUS, Łódź 1995.
24. Wilczyński K.: „Reologia w przetwórstwie tworzyw sztucznych”, WNT, Warszawa 2001.
25. Sterzyński T., Garbarczyk J.: *J. Mater. Sci.* 1991, **26**, 6357.
26. Gadzinowska K., Piorkowska E.: *Polimery* 2003, **48**, 790.
27. Pawlak A., Morawiec J., Piorkowska E., Galeski A.: *Polimery* 2004, **49**, 240.
28. Gadzinowska K., Piorkowska E.: *Polimery* 2004, **49**, 698.
29. Żenkiewicz M., Czupryńska J.: „Wybrane zagadnienia modyfikacji radiacyjnej mieszanin polimerowych”, WAB, Bydgoszcz 2003, str. 124.
30. Moussaif N., Jerome R.: *Polymer* 1999, **40**, 3919.