

ŘÍZENÍ FÁZOVÉ STRUKTURY POLYMERNÍCH SMĚSÍ: MOŽNOSTI A PROBLÉMY

IVAN FORTELNÝ

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského náměstí 2, 162 06 Praha 6
fortelny@imc.cas.cz

Došlo 28.4.13, přijato 3.6.13.

Klíčová slova: polymerní směsi, fázová struktura, rozpad kapek, koalescence, kompatibilizace

Obsah

1. Úvod
2. Příprava a zpracování polymerních směsí
3. Vývoj fázové struktury v toku
 - 3.1. Typ a jemnost fázové struktury
 - 3.2. Rozpad a koalescence kapek minoritní fáze
4. Vývoj morfologie polymerních směsí při temperaci a chlazení
5. Kompatibilizace polymerních směsí
6. Shrnutí dosavadních výsledků a otevřených problémů

1. Úvod

Polymerní směsi tvoří podstatnou a stále rostoucí část polymerních materiálů. Důvodem jejich obliby je skutečnost, že u polymerních směsí můžeme dosáhnout výhodné kombinace vlastností jejich složek. Zavedení výroby nové polymerní směsi je přitom podstatně méně nákladné a technologicky náročné než zavedení výroby nového homopolymeru nebo kopolymeru. Vlastnosti polymerních směsí nezávisí pouze na jejich složení, ale i na jejich fázové struktuře, která vzniká při jejich přípravě a zpracování. Na rozdíl od nízkomolekulárních látek je, v důsledku malého entropického příspěvku ke Gibbsově energii míšení, většina dvojic polymerů nemísitelná. Fázová struktura převážně většiny polymerních směsí je proto nerovnovážná a je fixována přechodem složek do krystalického nebo skelného stavu. To dává na jednu stranu možnost dosáhnout různé fázové struktury, a tedy i vlastností, u směsí se stejným složením. Na druhou stranu je řízení fázové struktury tak, abychom dosáhli uspokojivých vlastností polymerních směsí, obtížný úkol, který doposud není plně vyřešen. Cílem tohoto článku je ukázat, jakými metodami jsou získávány poznatky potřebné k řízení fázové struktury, jaký je současný stav poznání a které problémy je třeba vyřešit k tomu, abychom byli schopni fázovou strukturu kvantitativně předpovědět, a tedy i řídit. Soustředíme se zde na polymerní směsi s vlastnostmi termoplastických

materiálů. Jde o směsi termoplastů nebo termoplastů s elastomery. Omezíme se na vývoj fázové struktury v binárních směsích, případně ve směsích obsahujících dvě hlavní složky a blokový nebo roubovaný kopolymer jako kompatibilizátor. Podrobnější diskusi vývoje fázové struktury při míchání a zpracování polymerních směsí s referencemi na původní literaturu je možné najít v nedávno vydaných encyklopediích a monografiích^{1–3}.

2. Příprava a zpracování polymerních směsí

Existuje několik způsobů přípravy polymerních směsí¹:

- a) míchání v tavenině,
- b) míchání v roztoku,
- c) míchání latexů,
- d) částečná bloková nebo roubovací kopolymerace.

Míchání v tavenině je nejrozšířenější metoda přípravy polymerních směsí. Složky směsi jsou míchány v tavenině na vytlačovacích strojích nebo v nasadových hnětačích. Výhodou této metody jsou dobře definované složky směsi a univerzalita míchacích zařízení, která mohou být využita pro širokou škálu systémů. Nevýhodami této metody jsou vysoká energetická náročnost a možnost nežádoucích chemických změn, jako je štěpení a síťování řetězců, u složek směsí. Vývoj fázové struktury směsí během míchání v tavenině se řídí stejnými principy jako vývoj fázové struktury během zpracování polymerních směsí a bude podrobněji diskutován v další části práce. V nedávné době byly intenzivně studovány nové metody přípravy polymerních směsí v pevném stavu^{4,5}. Polymery byly dezintegrovány v pulverizátoru při kryogenní teplotě a přitom byly získány směsi s nanometrovými charakteristickými rozměry fázové struktury. Mechanochemie tohoto procesu vedla často ke vzniku blokových nebo roubovaných kopolymerů, které stabilizovaly fázovou strukturu těchto směsí při dalším zpracování v tavenině. Nehledě na tyto slibné výsledky, tento způsob přípravy směsí není průmyslově využíván z důvodu velké spotřeby energie při kryogenní dezintegraci.

Míchání v roztoku je často používáno při laboratorní přípravě polymerních směsí. V průmyslu se využívá pro přípravu tenkých membrán, povrchových vrstev a nátěrových hmot. Složky směsi jsou rozpuštěny ve společném rozpouštědle a roztok je důkladně promíchán. Rozpouštědlo je separováno precipitací nebo odpařením. Fázová struktura směsí vzniká během separace rozpouštědla a závisí na složení směsí, interakčních parametrech složek směsí a rozpouštědla a na průběhu separace rozpouštědla. Výhodou tohoto způsobu přípravy je rychlé zamíchání systému bez velké spotřeby energie a možnost vyhnout se nežádoucím chemickým reakcím. Nevýhodou je nutnost najít společné rozpouštědlo složek směsí a především nezbytnost práce s velkým množstvím organického (často

jedovatého nebo karcinogenního) rozpouštědla.

Mícháním latexů je možné dosáhnout směsi s heterogenitami v řádu 10 μm bez velké spotřeby energie a bez použití organických rozpouštědel. I při započtení energie potřebné pro odstranění vody a případné dosažení jemnější struktury mícháním v tavenině je tento způsob výhodný. Překážkou jeho většího rozšíření je nedostupnost většiny syntetických polymerů ve formě latexu.

Při částečné blokové nebo roubovací kopolymeraci vznikají především homopolymery společně s malým množstvím blokového nebo roubovaného kopolymeru. Vzniklý kopolymer zajišťuje dobrou adhezi na mezifázi a stabilitu fázové struktury směsi při dalším zpracování. Vlastnosti takto připravených směsí jsou většinou lepší než směsí připravených mícháním odpovídajících homopolymerů v tavenině. Nevýhodou této metody je, ve srovnání s mícháním v tavenině, komplikovaná a investičně náročná technologie, srovnatelná s výrobou nového homopolymeru nebo kopolymeru. Proto se v praxi využívá jen pro výrobu komerčně úspěšných materiálů s širokou oblastí aplikací, jako jsou houževnatý polystyren, polymery ABS (akrylonitril-butadien-styren) a v poslední době i houževnatý polypropylen (směs polypropylenu, ethylenpolypropylenového elastomeru a polyethylenu).

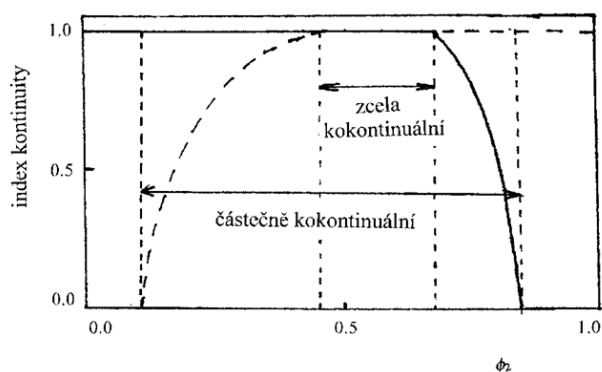
Polymerní směsi připravené některým z výše uvedených způsobů jsou dále zpracovávány v tavenině metodami běžnými pro termoplastické polymery, jako jsou vstříkávání, vytlačování, lisování a vyfukování. Fázová struktura polymerních směsí se v průběhu zpracovatelských operací i během chlazení po nich může měnit, dokud není fixována přechodem složek do krystalického nebo skelného stavu. Pro řízení fázové struktury výrobků z polymerních směsí je proto nutné studovat její vývoj během celé přípravy a zpracování směsí.

3. Vývoj fázové struktury v toku

3.1. Typ a jemnost fázové struktury

Na počátku míchání vstupují do míchacího zařízení většinou granule složek směsi s charakteristickými rozměry v mm. Tvorbu fázové struktury směsi v počátečním stadiu míchání intenzivně studovala Macoskova skupina^{6,7}. Zjistila, že na počátku míchání jsou roztavené granule minoritní fáze tokem deformovány na destičky, které se potom postupně rozpadají na vlákna a kapky, případně kokontinuální struktury (fyzikální vzájemně se pronikající sítě).

Zásadní vliv na vlastnosti polymerních směsí má typ fázové struktury, která se v nich vytvoří. Ve směsi nemísitelných polymerů 1 a 2 s nízkým obsahem složky 2 tvoří složka 1 matici, ve které jsou dispergovány částice složky 2. S rostoucím obsahem složky 2 její částice rostou, stávají se anisotropičtější a složka 2 začíná být částečně spojitá. Při dalším růstu obsahu složky 2 dochází k inverzi fází, kdy složka 2 se stává maticí a složka 1 tvoří dispergované částice^{8,9}. Na obr. 1 je vynesena závislost indexu kontinui-

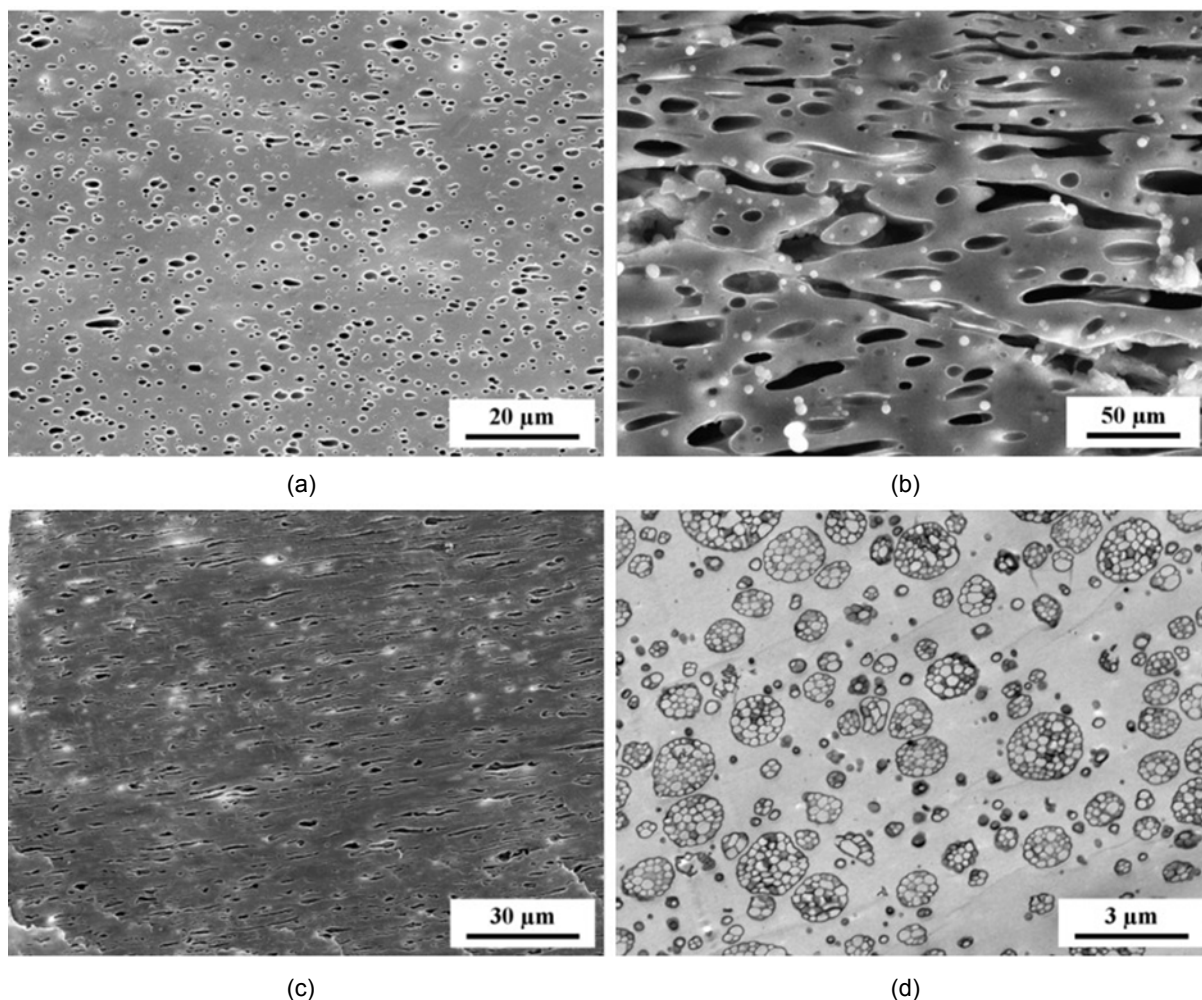


Obr. 1. Závislost indexu kontinuity na objemovém zlomku ϕ_2 složky 2. Plná čára – složka 1, čárkovaná – složka 2. Podle cit.⁸

ty (poměr frakce složky extrahovatelné ze směsi selektivním rozpouštědlem, které rozpouští pouze tuto a ne druhou složku, k celkovému množství této složky) složek na objemovém zlomku složky 2. Popsaná závislost typu fázové struktury na složení směsi je typická. U některých směsí však byla nalezena vláknitá nebo salámová (malé částice matrice uvnitř částic dispergované fáze) struktura¹. Pravidla pro předpověď výskytu těchto typů fázové struktury nebyla dosud formulována. Základní typy fázové struktury jsou ukázány na obr. 2.

Značná péče byla věnována formulaci pravidel pro předpověď oblasti složení, při kterém mají směsi kokontinuální strukturu, na ostatních parametrech systému. Většina dosud zformulovaných pravidel je zaměřena na předpověď složení, při kterém dochází k inverzi fází. Srovnání těchto pravidel s experimentálními výsledky ukazuje, že žádné z nich není možné použít pro spolehlivou kvantitativní předpověď^{8,9}. Ukazuje se, že složka směsi s nižší viskozitou má tendenci zůstat kontinuální při nižším obsahu ve směsi. Žádná z navržených korelací složení směsi při inverzi fází s poměrem viskozit složek nepopisuje uspokojivě dosažené experimentální výsledky. Pro řadu polymerních směsí odpovídá složení, při kterém začíná být minoritní fáze kontinuální, perkolačnímu prahu pro systém koulí. Pro některé polymerní směsi však byla nezanedbatelná část minoritní fáze kontinuální již při koncentracích mnohem nižších. Žádná teorie, ani empirické pravidlo dosud neexistuje pro předpověď rychlosti, s jakou složka směsi dosáhne plné kontinuity. Dosud nezodpovězenou je také otázka, zda je kokontinuální struktura ustálenou nebo přechodovou morfologií, která se změní v disperzní při dostatečně dlouhém míchání^{1,10,11}.

Jemnost fázové struktury, tj. velikost domén jednotlivých fází, je dalším parametrem, který významně ovlivňuje vlastnosti polymerních směsí. Dosud nebyla formulována žádná teorie, která by umožňovala předpověď jemnosti fázové struktury směsí s kokontinuální strukturou. Na druhou stranu je všeobecně přijímána představa, že velikost částic v tekoucích směsích s disperzní strukturou je určována konkurencí mezi rozpadem a koalescencí částic. Roz-



Obr. 2. Různé typy fázové struktury polymerních směsí: částice v matici (a), kokontinuální struktura (b), vláknitá struktura (c), salámová struktura - inkluze matrice uvnitř dispergovaných částic (d)

pady i koalescence částic v toku byly intenzivně studovány a byla získána řada poznatků použitelných pro řízení velikosti částic v těchto systémech.

3.2. Rozpad a koalescence kapek minoritní fáze

Deformace kapky v toku je určována konkurencí mezi napětím, kterým působí na kapku vnější tokové pole, a mezifázovým napětím, které má tendenci udržovat kulový tvar kapky. Odpovídajícím parametrem je kapilární číslo $Ca = \eta_m \dot{\gamma} R / \sigma$, kde η_m je viskozita matrice, $\dot{\gamma}$ rychlost deformace, R poloměr kapky a σ mezifázové napětí. Pokud je deformace příliš velká, rozpadne se kapka na dvě nebo více částí. Realistický popis rozpadu kapek minoritní fáze při míchání a zpracování polymerních směsí je velmi obtížný úkol, neboť jde o přechodový jev odehrávající se v složitém tokovém poli. Tvar kapky je přitom daleko od rovnovážného a viskoelastické vlastnosti kapky

i matrice hrají důležitou roli. Rozpad kapek byl velmi intenzivně experimentálně i teoreticky studován. Nejvíce poznatků bylo získáno o rozpadu newtonských kapek v newtonské matici v jednoduchém smykovém a tahovém toku. K rozpadu kapek dochází, když kapilární číslo Ca je větší než jeho kritická hodnota Ca_c . V newtonských systémech je Ca_c v určitém typu toku pouze funkcí poměru viskozit kapky a matrice p , ve viskoelastických závisí i na parametrech elasticity složek^{3,12}, jako jsou soufázový modul a rozdíly normálových napětí. Závislost Ca_c na p pro smykový a tahový tok je prozkoumána poměrně dobře, zvláště pro newtonské systémy. Pro smykový i tahový tok má Ca_c minimum při $p \approx 1$. Zatímco pro tahový tok je toto minimum nevýrazné, pro smykový tok Ca_c s rostoucím p prudce roste a pro p větší než cca 4 jde k nekonečnu, takže k rozpadu kapky nemůže dojít při žádném gradientu rychlosti. Dosavadní experimentální výsledky nasvědčují tomu, že závislosti Ca_c na p se pro polymerní směsi

s viskoelastickými složkami kvalitativně neliší od závislostí nalezených pro newtonské systémy.

Mechanismus rozpadu kapek, tj. na kolik a jak velkých částí se kapka rozpadne, závisí na poměru Ca/Ca_c , na hodnotě p a na parametrech elasticity kapek a matrice. U polymerních směsí byly nalezeny mechanismy rozpadu kapek, které v newtonských emulzích nebyly pozorovány³. Nejlépe teoreticky prozkoumán je případ, kdy kapka je deformována na elipsoid a rozpadá se na dvě poloviny, a případ, kdy je kapka protažena na dlouhé vlákno, které se rozpadá na řetěz malých kapiček^{12,13}. První mechanismus se uplatňuje, je-li Ca jen o málo větší než Ca_c , druhý pro $Ca \gg Ca_c$. Dalšími mechanismy jsou odtrhávání malých (tip streaming) nebo velkých (end pinching) kapek z konců protažené kapky, rozpad kapky na dvě nebo více hlavních částí doprovázený vznikem drobných dceřiných kapek a odtrhávání (eroze) tenkých vláken nebo drobných kapiček z povrchu kapky. Existuje řada poznatků o tom, za jakých podmínek se jednotlivé mechanismy uplatňují, především pro newtonské emulze ve smykovém a tahovém toku. Dosud však neexistuje spolehlivé pravidlo pro předpověď typu rozpadu viskoelastických kapek ve viskoelastické matrici ve složitých tocích v míchacích a zpracovatelských strojích. Velmi omezené jsou dosavadní znalosti o rychlosti rozpadu kapek, která je společně s distribucí velikostí kapek, vzniklých rozpadem kapky o určité velikosti, nezbytná k předpovědi konečné fázové struktury.

Druhým jevem, který ovlivňuje velikost částic v toku, je jejich koalescence v důsledku srážek částic s různou rychlostí. Frekvence srážek (počet srážek za jednotku času v jednotkovém objemu) neinteragujících částic ve smykovém a tahovém toku je známa již asi 100 let (cit.^{3,12,13}). Dosud neúplně vyřešeným úkolem je výpočet pravděpodobnosti P_c , že taková srážka mezi reálnými interagujícími částicemi bude následována jejich splynutím. Přibližující se kapky vytlačují mezi nimi zachycenou matrici; přitom rotují kolem společného těžiště, takže síla ženoucí kapky k sobě není konstantní. Diferenciální rovnice pro tok matrice mezi přibližujícími se kapkami jsou, alespoň pro newtonské emulze, dobře známy. Problém je formulace okrajových podmínek, které jsou funkcemi tvaru kapky a rychlosti cirkulace kapaliny uvnitř ní. Obě veličiny jsou závislé na rychlosti proudění matrice mezi kapkami, takže řešení rovnic pro vymývání matrice a formulace okrajových podmínek jsou selfkonzistentním problémem, při jehož řešení je nutné používat různých aproximací. Popis vytlačování matrice mezi blízkými kapkami pro realistické modely deformace kapek poskytuje pouze numerická řešení i pro newtonské systémy a nejjednodušší geometrie srážek¹⁴.

Poměrně nedávno se podařilo ukázat postupem uvažujícím deformaci kapek jako malou ale singulární poruchu¹⁵ a metodou „přepínání“ mezi vztahy pro vymývání matrice mezi kulovými a silně zploštělými kapkami¹⁶, že P_c pro malé poloměry kapek a rychlosti deformace je stejné jako pro kulové kapky, tj. závisí pouze na poměru viskozity kapky a matrice a poměru poloměrů koaleskujících kapek. Při určitém středním poloměru kapek začne P_c klesat na velmi nízkou hodnotu a pak se postupně blíží k 0.

Střední poloměr kapky, při kterém dochází k poklesu P_c , a prudkost tohoto poklesu závisí na ostatních parametrech systému, jako jsou rychlost deformace, viskozity kapky a matrice a mezifázové napětí. Obecně je pokles P_c se středním poloměrem kapky strmý pro monodisperzní systém, ale velmi povlnný pro směsi se širokou distribucí velikostí kapek¹⁵. Tyto výsledky jsou zřejmě realistické, i když vývoj tvaru kapky je v obou teoriích popsán aproximativně. Poměrně malá pozornost byla dosud věnována vlivu elastických vlastností složek. Nedávno odvozená aproximativní teorie¹⁶ ukazuje, že P_c klesá s rostoucím relaxačním časem (elasticitou) matrice. Výsledky teorie však naznačují, že rozdíly mezi P_c pro směsi s newtonskou a s viskoelastickou matricí a jinak stejnými charakteristikami nejsou pro relaxační časy tavenin většiny komerčních polymerů příliš velké. Přímé experimentální ověření teorií koalescence je omezeno tím, že musí být prováděno za podmínek, kdy je vyloučen rozpad kapek ($Ca < Ca_c$). Zdá se však, že výše zmíněné teorie popisují koalescenci v jednoduchých tocích na semikvantitativní úrovni uspokojivě^{15–17}.

Obecně je velikost dispergovaných kapek v toku určována konkurencí mezi jejich rozpadem a koalescencí a může být určena řešením zobecněné Smoluchowského rovnice, která bere v úvahu vznik a zánik kapek o určité velikosti v důsledku jejich rozpadu a koalescence^{1,12}. Pro diskrétní model systému (objemy kapek jsou násobky elementárního objemu) reprezentuje Smoluchowského rovnice systém diferenciálních rovnic pro počty kapek s jednotlivými objemy; pokud uvažujeme kontinuální distribuci velikostí kapek, jde o integrodiferenciální rovnici. Při formulaci této rovnice je nutné zadat tzv. koagulační a fragmentační koeficienty. Koagulační koeficient udává frekvenci, s jakou splynou kapky o určitých objemech; fragmentační koeficient udává počet fragmentů, na které se kapka s určitým objemem rozpadne, distribuci velikostí těchto fragmentů a frekvenci takových rozpadů. Jak vyplývá z diskuse rozpadu a koalescence kapek, dosud není k dispozici dostatek podkladů pro přesnou a spolehlivou formulaci fragmentačního a koagulačního koeficientu. Pro předpověď střední velikosti kapek v toku se proto používají aproximativní rovnice a jejich řešení se soustřeďuje na ustálený stav, kdy mezi rozpadem a koalescencí kapek vzniká dynamická rovnováha^{3,12}. Dosud navržené teorie se nejvíce liší v předpokládané závislosti frekvence rozpadů kapky na její velikosti. Analýza zjednodušeného modelu dynamické rovnováhy mezi rozpadem a koalescencí kapek ukázala, že závislost frekvence rozpadů na velikosti kapky určuje tvar závislosti střední velikosti kapky na koncentraci dispergované fáze^{12,18}. Při analýze experimentálních dat se často určují oblasti parametrů systému, za kterých: (i) dochází ke konkurenci mezi rozpadem a koalescencí, (ii) uplatňuje se jenom jeden z těchto mechanismů nebo (iii) nedochází ani k rozpadu ani ke koalescenci kapek⁴.

Při využití teoretických a experimentálních poznatků o rozpadu a koalescenci kapek v jednoduchých tokových polích k interpretaci fázové struktury vznikající při míchání a zpracování polymerních směsí je zásadní výběr para-

metrů efektivního jednoduchého tokového pole, kterým se nahrazuje složité nehomogenní tokové pole v míchacích a zpracovatelských zařízeních. V naší nedávné studii¹⁹ jsme při interpretaci závislosti velikosti částic minoritní fáze na její koncentraci, určené ze vzorků prudce zchlazených po konci míchání v komoře plastometru, nahradili tok v komoře smykovým tokem s efektivním gradientem rychlosti, určeným postupem úspěšně použitým k určení závislosti viskozity polymerů na smykové rychlosti pomocí dat získaných při jejich hnětení v komoře plastometru²⁰. Tvar experimentální závislosti středního poloměru částic na jejich koncentraci odpovídal našim představám o závislosti frekvencí rozpadu a koalescence kapek na parametrech systému, teoretická a experimentálně určená velikost částic se však neshodovaly ani semikvantitativně. Zdá se, že nedostatek znalostí o závislosti frekvence rozpadu kapek na jejich velikosti a problémy s modelováním toku v míchacích a zpracovatelských zařízeních jsou v současné době největšími překážkami pro semikvantitativní předpověď velikosti částic vznikajících při míchání a zpracování polymerních směsí.

4. Vývoj morfologie polymerních směsí při temperaci a chlazení

Vývoj fázové struktury taveniny směsí nemísitelných polymerů ponechaných v klidu je řízen snahou systému dostat se do stavu s nejnižší Gibbsovou energií, což znamená minimalizovat plochu mezifázi¹². Silně protažené kapky se v klidu rozpadají Tomotikovým mechanismem, tj. růstem poruchy vzniklé v důsledku fluktuací, na řetězec malých kapiček. Málo anisometrické kapky relaxují na kulový tvar. U středně protažených kapek se nejprve odtrhávají kapky na koncích protaženého vlákna. Při poklesu anisometrie kapky pod kritickou mez začne její relaxace na kulový tvar. Rozpad dlouhých vláken i relaxace tvaru mírně anisometrických kapek jsou teoreticky popsány poměrně uspokojivě, alespoň pro newtonské kapky v newtonské matici.

Podobné mechanismy jako u deformovaných kapek se uplatňují v případě kokontinuální fáze (fyzikální sítě) minoritní složky. Pokud jsou uzly fyzikální sítě od sebe mnohem dál, než je tloušťka trámce sítě (domén spojujících uzly), dochází k rozpadu kokontinuální struktury na částice minoritní fáze v matici tvořené fází majoritní. Pokud jsou uzly sítě blízko a trámce sítě hrubé, dochází k rychlému hrubnutí fázové struktury (zvětšování domén jednotlivých fází), která si zachovává kokontinuální charakter. Vypracování uspokojivé teorie těchto procesů brání neexistence modelu kokontinuální struktury (fyzikální sítě). Obecně je možné říci, že přechod kokontinuální struktury na disperzní je tím pravděpodobnější, čím nižší je obsah minoritní fáze ve směsi. Ve směsích se složením kolem 50/50 kokontinuální struktura při temperaci rychle hrubne, ale její charakter se nemění.

U směsí s disperzní strukturou byl nalezen poměrně výrazný růst střední velikosti částic s dobou temperace

i přes vysokou viskozitu matrice, která pohyb kapek výrazně brzdí. Dosud neexistuje úplná shoda na mechanismu růstu velikosti částic. V principu existují dva mechanismy růstu kapek ve směsích nemísitelných kapalin: Ostwaldovo zrání a koalescence. Při Ostwaldově zrání difundují molekuly minoritní fáze skrze matici od malých kapek k velkým v důsledku gradientu jejich koncentrace. Koalescence kapek ve směsích v klidu může být indukována molekulárními silami mezi kapkami a Brownovým pohybem kapek. Analýza experimentálních dat ukázala, že rychlost růstu středního poloměru kapky s časem se zvyšuje s rostoucím mezifázovým napětím mezi dispergovanou fází a maticí²¹. To je v rozporu s teorií Ostwaldova zrání, ale ve shodě s teorií koalescence indukované molekulárními silami mezi kapkami. Ukazuje se, že koalescence je převažujícím mechanismem růstu velikosti dispergovaných částic, přinejmenším u směsí s vysokým a středním mezifázovým napětím. Měřitelná koalescence je zjevně podmíněna tím, že typické polymerní směsi jsou systémy s vysokou koncentrací dispergované fáze, a proto je vypracování její korektní teorie obtížné. Různé přístupy k výpočtu rychlosti koalescence indukované van der Waalsovými silami, jejich srovnání s experimentem a stručná diskuse předchozích výsledků je v cit.²².

Během chlazení polymerních směsí se mohou uplatňovat všechny výše zmíněné změny fázové struktury, i když jejich rychlost postupně klesá s rostoucí viskozitou složek. Fázová struktura je fixována v okamžiku, kdy alespoň jedna složka směsi přejde do krystalického nebo skelného stavu. Jak průběh krystalizace, tak výsledná semikrystalická struktura složek jsou ovlivněny fázovou strukturou směsi²³. Nejdůležitějšími efekty jsou působení druhé složky směsi jako nukleačního činidla v některých směsích, nutnost vyššího podchlazení ke krystalizaci drobných kapek dispergované fáze z důvodu nedostupnosti heterogenit sloužících jako nukleační činidlo a pokles stupně krystalinity dispergovaných částic v důsledku omezené možnosti růstu krystalů.

Podstatně menší pozornost byla věnována příspěvku krystalizace matrice ke koalescenci částic, která je důsledkem vytlačování dispergovaných částic ze sférolitů krystalizující matrice. Podmínky vytlačování nebo obtékání dispergovaných částic krystalizující maticí byly analyzovány Bartczakem a spol.²⁴ Naše práce z poslední doby ukázaly, že růst velikosti částic v důsledku krystalizace matrice je největší při konečné rychlosti chlazení²⁵ a že příspěvek tohoto efektu k morfologii lisovaných vzorků směsí je u některých systémů nezanedbatelný²⁶.

5. Kompatibilizace polymerních směsí

Mezi složkami směsi většinou existuje velké mezifázové napětí. To vede k nemožnosti dosáhnout mícháním v tavenině dostatečně jemnou fázovou strukturu a dostatečnou adhezi mezi složkami směsi. Tento problém je možné řešit buď přidáním blokových nebo roubovaných kopolymerů s bloky mísitelnými, identickými nebo sná-

šenlivými se složkami směsi, nebo reaktivní kompatibilizací^{1,3,12,27}. Při reaktivní kompatibilizaci vznikají popsané kopolymery na mezifázi reakcí vhodně funkcionalizovaných složek směsi. Kopolymery se lokalizují na mezifázi, kde snižují mezifázové napětí. Kromě snížení mezifázového napětí ovlivňuje rozpad a koalescenci kapek i tokem indukované nehomogenní rozložení kopolymery na povrchu kapky a rychlost difuze kopolymery podél mezifázi a mezi mezifázím a objemovými fázemi. Popis rozpadu kopolymery pokrytých kapek v toku vyžaduje znalost rychlosti difuze kopolymery podél povrchu kapky. Tyto znalosti jsou bohužel dosud značně omezené¹². Obecně má kopolymer tendenci se shromažďovat u vrcholů deformované kapky, což vede v některých případech k odtrhávání malých kapiček z těchto míst. Kromě snížení mezifázového napětí potlačují kopolymery koalescenci Marangoniho efektem a sterickým odpuzováním^{3,12}. Matrice vytlačovaná přibližujícími se kapkami s sebou strhává kopolymer na mezifázi a vytváří tak gradient mezifázového napětí. Marangoniho efekt pak snižuje pohyblivost mezifázi (brzdí cirkulaci kapaliny uvnitř kapky) a tím i pravděpodobnost koalescence. Sterické odpuzování je důsledkem přítomnosti molekul kopolymery na mezifázi, které brání splynutí kapek. Mezi Marangoniho efektem, uplatňujícím se od vzdálenosti mezi kapkami úměrné poloměru kapky, a sterickým odpuzováním, uplatňujícím se při vzdálenosti odpovídající dvojnásobku gyračního poloměru kopolymerní molekuly, existuje negativní korelace, neboť Marangoniho efekt působí saturaci koncentrace kopolymery v oblasti potenciálního dotyku kapek¹².

Obecně platí, že přídavek malého množství jakéhokoliv kopolymery, majícího výše uvedené charakteristiky kompatibilizátoru, vede ke zjemnění fázové struktury a zvýšení mezifázové adheze polymerních směsí³. U řady polymerních směsí odpovídá závislost velikosti částic dispergované fáze na koncentraci kompatibilizátoru typické emulgační křivce: Podstatný pokles velikosti dispergované části se s rostoucí koncentrací kompatibilizátoru zmenšuje a je následován dosažením konstantní hodnoty, která odpovídá saturaci mezifázi kompatibilizátorem^{3,28}. U některých systémů však konstantní hodnoty velikosti částic nebylo dosaženo ani při vysoké koncentraci kompatibilizátoru²⁹. Dále je obecně možno říci, že pokles velikosti částic v důsledku kompatibilizace je většinou podstatně výraznější u polymerních směsí s vyšším obsahem dispergované fáze. Tento experimentální výsledek je zřejmě důsledkem většího vlivu kompatibilizátoru na frekvenci koalescence než na frekvenci rozpadu částic.

Podstatně méně jednoznačné jsou dosavadní výsledky, pokud jde o výběr optimální molekulární struktury kompatibilizátoru s ohledem na jeho co nejvyšší účinnost v dané směsi. Zjistili jsme, že lokalizace blokových kopolymery (a tím i jejich efekt na strukturu a vlastnosti) v některých směsích silně závisí na koncentraci jejich složek³⁰. Pozorovali jsme migraci blokových kopolymery mezi objemovými fázemi a mezifázím²⁹. Styrenbutadienové kopolymery (SB), velmi účinně snižující velikost polystyrenových (PS) částic při míchání s poly-

propylenem (PP), nebránily rychlé agregaci PS částic při temperaci směsi PP/PS/SB bez mechanického namáhání³¹. Jedním z důvodů těchto efektů je zřejmě skutečnost, že rozdělení kompatibilizátoru mezi objemové fáze a mezifázi při toku se obecně liší od rovnovážného rozdělení v klidu.

6. Shrnutí dosavadních výsledků a otevřených problémů

Obecně je možné říci, že dosavadní poznatky o vývoji fázové struktury při míchání a zpracování polymerních směsí umožňují její kvalitativní předpověď a mohou sloužit jako efektivní vodítko při vývoji nových polymerních vícesložkových materiálů. Na druhé straně neumožňují kvantitativní předpověď fázové struktury na základě znalosti složení, vlastností složek a podmínek přípravy polymerních směsí. Dosavadní experimentální výsledky poskytují dobrou představu o mechanismu redukce velikosti domén jednotlivých složek na počátku míchání polymerních směsí. Současné poznatky umožňují odhad, ne však seriózní předpověď oblastí složení polymerní směsi s určitými vlastnostmi složek, ve které se budou vyskytovat jednotlivé typy fázové struktury. Závislost velikosti částic na složení, vlastnostech složek a charakteristikách toku odpovídá modelu uvažujícímu konkurenci mezi rozpadem a koalescencí kapek v polymerních směsích. Pro spolehlivou kvantitativní předpověď jsou potřeba další poznatky o rozpadu a koalescenci kapek, především v systémech s viskoelastickými složkami a vysokým obsahem dispergované fáze. Dalším problémem je výběr vhodného efektivního jednoduchého tokového pole, které by při popisu vývoje fázové struktury mohlo nahradit složitá toková pole v míchacích a zpracovatelských zařízeních. Dosavadní stav poznání umožňuje spolehlivý výběr typu kompatibilizátoru (blokového nebo roubovaného kopolymery), vhodného pro určitou dvojici polymerů. Neumožňuje však spolehlivou předpověď, jaká molekulární struktura tohoto kopolymery je nejvýhodnější.

Autor děkuje Grantové agentuře České republiky za finanční podporu z grantu P106/11/1069.

LITERATURA

1. Horák Z., Fortelný I., Kolařík J., Hlavatá D., Sikora A., v knize: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (Kroschwitz J., ed.), kap. Polymer Blends. Wiley – Interscience, New York 2005.
2. Harrats C., Thomas S., Groenickx G. (ed.): *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems*. Taylor and Francis, Boca Raton 2006.
3. Huang H.-X., v knize: *Handbook of Multiphase Polymer Systems* (Boudenne A., Ibos L., Candau Y., Thomas S., ed.), sv. 1, kap. 6. J. Wiley and Sons, Chichester 2011.

4. Smith A. P., Ade H., Smith S. D., Koch C. C., Spartac R. J.: *Macromolecules* 34, 1536 (2001).
5. Furgiele N., Lebowitz A. H., Khait K., Torkelson J. M.: *Polym. Eng. Sci.* 40, 1447 (2000).
6. Scott C. E., Macosko C. W.: *Polym. Bull.* 26, 341 (1991).
7. Sundararaj U., Macosko C. W., Nakayama A., Inoue T.: *Polym. Eng. Sci.* 35, 100 (1995).
8. Pötschke P., Paul D. R.: *J. Macromol. Sci. C43*, 87 (2003).
9. Harrats C., Mekhilef N., v knize: *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems* (Harrats C., Thomas S., Groenickx G., ed.), kap. 3. Taylor and Francis, Boca Raton 2006.
10. Lee J. K., Han C. D.: *Polymer* 40, 6277 (1999).
11. Chuai C. Z., Almdal K., Lyngaae-Jørgensen J.: *Polymer* 44, 481 (2003).
12. Fortelný I., v knize: *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems* (Harrats C., Thomas S., Groenickx G., ed.), kap. 2. Taylor and Francis, Boca Raton 2006.
13. Utracki L. A., Shi Z. H.: *Polym. Eng. Sci.* 32, 1824 (1992).
14. Janssen P. J. A., Anderson P. D.: *Macromol. Mater. Eng.* 296, 238 (2011).
15. Rother M. A., Davis R. H.: *Phys. Fluids* 13, 1178 (2001).
16. Fortelný I., Jůza J.: *J. Rheol.* 56, 1393 (2012).
17. Fortelný I., Jůza J.: *Colloid Polym. Sci.* (2013), doi: 10.1007/s00396-013-2917-x.
18. Fortelný I.: *Rheol. Acta* 40, 485 (2001).
19. Fortelný I., Dimzoski B., Michálková D., Mikešová J., Kaprálková L.: *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 52, 662 (2013).
20. Bousmina M., Ait-Kadi A., Faisant J. B.: *J. Rheol.* 43, 415 (1999).
21. Fortelný I., Živný A., Jůza J.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 37, 181 (1999).
22. Fortelný I., Jůza J., Dimzoski B.: *Eur. Polym. J.* 48, 1230 (2012).
23. Tol R. T., Mathot V. B. F., Reynaers H., Groeninckx G., v knize: *Micro- and Nanostructured Multiphase Polymer Blend Systems* (Harrats C., Thomas S., Groenickx G., eds.), kap. 12. Taylor and Francis, Boca Raton 2006.
24. Bartczak Z., Galeski A., Martuscelli E.: *Polym. Eng. Sci.* 24, 1155 (1984).
25. Dimzoski B., Fortelný I., Šlouf M., Sikora A., Michálková D.: *Polym. Bull.* 70, 263 (2013).
26. Fortelný I., Dimzoski B., Michálková D.: *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.* 51, 2026 (2012).
27. Covas J. A., Pisan L. A., Machado A. V., Larocca N. M., v knize: *Encyclopedia of Polymer Blends. Volume 2: Processing.* (Isayev A. I., ed.), kap. 7. Wiley-VCH, Weinheim 2011.
28. Favis B. D., Cigana P., Matos M., Tremblay A.: *Can. J. Chem. Eng.* 75, 273 (1997).
29. Fortelný I., Šlouf M., Sikora A., Hlavatá D., Hašová V., Mikešová J., Jacob C.: *J. Appl. Polym. Sci.* 100, 2803 (2006).
30. Fortelný I., Šlouf M., Hlavatá D., Sikora A.: *Compos. Interfaces* 13, 783 (2006).
31. Fortelný I., Minkova L. I., Kotek J., Lapčíková M., Michálková D.: *Polym. Eng. Sci.* 52, 191 (2012).

I. Fortelný (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*):
Controlling Phase Structure of Polymer Blends: Potentials and Problems

The review summarizes the present state of the art in the field of phase structure evolution in immiscible polymer blends. Advantages and disadvantages of available methods of polymer blend preparation are discussed. The existing knowledge and open questions about relations between a type of the phase structure and the blend composition, properties of its components and flow conditions are described. It is shown that the droplet size in the minor phase in flowing polymer blends is controlled by competition of their breakup and coalescence. Progress in the description of the two processes is described and the associated problems are discussed. The mechanisms of phase structure evolution in annealed and cooled immiscible polymer blends are elucidated. The effect of a compatibilizer on the phase structure evolution in polymer blends is discussed and the present state of knowledge and problems are summarized.