

Zbigniew BARTCZAK

Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, ul. Sienkiewicza 112, 90-363 Łódź

e-mail: bartczak@cbmm.lodz.pl

Wyznaczanie efektywnej gęstości sieci molekularnej w fazie amorficznej polietylenu na podstawie pomiarów naprężenia resztkowego

Streszczenie: *Próbki polietylenu liniowego (HDPE) o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i architekturze łańcucha poddano deformacji plastycznej przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia do różnych odkształceń. Przeprowadzone badania zachowania próbek podczas odkształcania i po odciążeniu pozwoliły na wyznaczenie efektywnej gęstości sieci w fazie amorficznej, a tym samym koncentracji molekularnych przekaźników naprężenia (MST). Badania potwierdziły użyteczność zaproponowanej wcześniej metody oceny koncentracji MST na podstawie pomiaru naprężeń resztkowych pozostałych w materiale po jego deformacji przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia (Z. Bartczak, Eur. Polym. J. 2012; 48: 2019-2030. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2012.09.006). Stwierdzono, że efektywna gęstość sieci w fazie amorficznej zależy od architektury i długości łańcuchów poprzez ich zróżnicowaną zdolność do krystalizacji – krótsze i pozbawione defektów łańcuchy tworzą strukturę nadcząsteczkową złożoną z grubszych kryształów i charakteryzującą się wyższym stopniem krystaliczności i mniejszą koncentracją łańcuchów łączących sąsiednie lamelle (TM) i splątań łańcuchów w fazie amorficznej, co prowadzi do niższych koncentracji MST niż w polimerach o wyższej masie cząsteczkowej. Wzrost krystaliczności w wyniku wygrzewania prowadzi do silnego wzrostu koncentracji MST.*

Słowa kluczowe: polietylen; faza amorficzna; sieć molekularna; przekaźniki naprężenia

DETERMINATION OF THE EFFECTIVE MOLECULAR NETWORK DENSITY IN AMORPHOUS PHASE OF POLYETHYLENE FROM RESIDUAL STRESS

Abstract: *Samples of linear polyethylene (HDPE) of different molecular weight and chain architecture were subjected to plastic deformation by compression in the plane-strain compression to various strains. The study of sample behavior during the deformation and after unloading allowed determining the effective density of the network in the amorphous phase and hence the concentration of the molecular stresses transmitters (MST). The study confirmed the relevance of the previously proposed method of estimating MST concentration on the basis of measurement of residual stresses remaining in the material after its deformation (Z. Bartczak, Eur. Polym. J., 2012, 48: 2019-2030., Doi: 10.1016 / j.polypoly.2012.09.006). It was found that effective network density in the amorphous phase and the concentration of MST depend on the architecture and chain length through their different crystallization habits - shorter and less defective chains form a supermolecular structure composed of thicker crystals and show a higher degree of crystallinity and lower concentration of tie molecules and chain entanglement in the amorphous phase. This leads to lower concentrations of MST than in higher molecular weight or more irregular species. The increase in crystallinity upon solid-state annealing leads to a strong increase in MST concentration.*

Keywords: polyethylene; amorphous phase; molecular network; stress transmitters

1. WSTĘP

Polimery częściowo-krystaliczne są używane w szarokim zakresie zastosowań, dla których ich właściwości mechaniczne są niezwykle istotne. Poszukiwanie wzajemnych zależności pomię-

dzy strukturą i właściwościami jest od wielu lat przedmiotem intensywnych badań, ponieważ ich znajomość byłaby istotnym krokiem w kierunku uzyskania produktu o pożądanym właściwościach. Pomimo dużego wysiłku poznanie tych zależności i zrozumienie rządzących nimi

mechanizmów molekularnych jest wciąż niewystarczające [1]. W dużym stopniu jest to efektem skomplikowanej, wielopoziomowej struktury i morfologii polimerów częściowo-krystalicznych a także częstej tendencji badaczy do skupiania się na zachowaniu fazy krystalicznej, podczas gdy rola fazy amorficznej, jej struktury topologicznej i wzajemnego wpływu obu faz na ich deformację była często niedoszacowana. Struktura topologiczna fazy amorficznej jest źródłem licznych więzów, ograniczeń i wzajemnego oddziaływania deformacji elementów krystalicznych i amorficznych. W szczególności, sąsiadujące ze sobą elementy struktury krystalicznej (kryształy lamelarne) i amorficznej (warstwy międzylamelarne), połączone ze sobą licznymi łańcuchami przekraczającymi granice międzyfazowe, muszą odkształcać się kooperatywnie w celu utrzymania ciągłości materiału [1-3]. Jakiegokolwiek odstępstwo skutkuje utratą ciągłości układu i w konsekwencji szybkim rozpoczęciem procesów pękania prowadzących do zniszczenia materiału. Kooperatywna deformacja obu faz jest wymuszona przez kowalencyjne związanie warstw krystalicznych i amorficznych dzięki łańcuchom polimeru często przekraczającym granice międzyfazowe.

Strukturę warstw fazy amorficznej w polimerze częściowo-krystalicznym można przyrównać do sieci molekularnej, której węzłami są wzajemne splątania łańcuchów oraz fragmenty makrocząsteczek przekraczające granice międzyfazowe i łączące sąsiednie lamelle poprzez międzylamelarną warstwę amorficzną (tzw. mostki międzykrystaliczne, ang. „tie-molecules”, TM). Splątania stanowią zazwyczaj węzły o pewnej mobilności, podczas gdy segmenty lokalnie unieruchomione na granicach międzyfazowych stanowią węzły trwałe. Kauzokopodobna sprężystość sieci molekularnej, manifestująca się poprzez silny wzrost naprężenia na etapie samowzmacniania jest zdeterminowana przez koncentrację węzłów sieci tworzonych przez zapętlenia łańcuchów oraz fragmenty łańcuchów (mostki międzykrystaliczne, luźne pętle, długie końce łańcuchów

wnikające do fazy amorficznej) immobilizowanych na granicach międzyfazowych. Koncentracja ta zależy m.in. od długości łańcuchów (masy cząsteczkowej polimeru), ich architektury czy kinetyki krystalizacji [4].

Panuje duża zgodność, iż wiele z właściwości mechanicznych jest kontrolowanych głównie przez obecność licznych połączeń molekularnych pomiędzy krystalitami w formie zarówno bezpośrednich mostków międzykrystalicznych (TM) jak i łańcuchów wychodzących z kryształów do fazy amorficznej i tam splątanych z innymi. W przypadku braku takich połączeń molekularnych, zawierających wiązania kowalencyjne, kryształy utrzymywane byłyby w kontakcie jedynie za pomocą słabych oddziaływań van der Waalsa i wiązań wodorowych w niektórych układach, co skutkowałoby makroskopową kruchością materiału, jak w przypadku mat z monokryształów PE krystalizowanych z roztworu, które zawierają niewielką liczbę połączeń międzykrystalicznych. Molekularne połączenia międzykrystaliczne w polimerze poddanym obciążeniu pełnią rolę „molekularnych przekaźników naprężenia” (ang. „molecular stress transmitters”, MST), gdyż są one praktycznie jedynymi elementami struktury zdolnymi do efektywnego przenoszenia naprężeń pomiędzy sąsiednimi krystalitami poprzez rozdzielającą je warstwę amorficzną.

Liczne badania pokazały, iż oprócz wpływu na mechaniczne właściwości krótkookresowe (zachowania lepkosprężyste, plastyczne, kawitacja) obecność MST w fazie amorficznej wywiera również ogromny wpływ na długookresowe właściwości mechaniczne polimerów częściowo-krystalicznych. Procesy zniszczenia znane, jako powolny wzrost lub szybka propagacja pęknięcia (ang. *slow crack growth*, SCG, *rapid crack propagation*, RCP) są podstawowymi zjawiskami odpowiedzialnymi za znaczące skrócenie czasu życia materiału w wielu ważnych zastosowaniach [5], np. w przypadku rur do transportu wody lub gazów. Powszechnie uważa się, że podstawowym mechanizmem zniszczenia jest w tym wypadku pęknięcie lub rozplątanie

wanie łańcuchów, tworzących połączenia międzykrystaliczne i działających jako przekaźniki naprężenia (MST). Zjawiska pęknięcia typu SGC i RCP pokazują, iż siła przyłożona do materiału zostaje rozłożona na względnie niedużą liczbę molekularnych połączeń międzykrystalicznych (stąd pojawiają się duże naprężenia lokalne), które stopniowo tracą swoją efektywność mechaniczną z powodu zerwania łańcucha bądź powolnego rozplątania [3, 5-8].

Bardzo duże znaczenie MST zarówno dla mechanicznych właściwości krótko- jak i długookresowych powoduje, że niezwykle istotnym zagadnieniem jest wyznaczenie koncentracji MST w polimerze. Jej znajomość nie tylko ułatwiłaby względnie łatwe przewidywanie właściwości i zachowania się materiału pod obciążeniem na podstawie modelowania komputerowego, ale pozwoliłaby również przewidywać jego zachowania długookresowe, co mogłoby pozwolić na uniknięcie uciążliwych i kosztownych badań procesów pęknięcia w długich horyzontach czasowych. Dlatego też opracowanie metody pozwalającej na względnie szybką ocenę koncentracji MST w materiale polimerowym wydaje się niezwykle ważne i pożądane. W latach 80-tych ubiegłego wieku Huang and Brown [9, 10] zaproponowali model probabilistyczny pozwalający na teoretyczne oszacowanie liczby bezpośrednich mostków międzylamelarnych (TM). Model ten nie pozwala jednak na wiarygodną ocenę koncentracji innych typów MST. Pomimo tego jak i innych znacznych uproszczeń model ten jest często stosowany aż do dziś gdyż niestety, do tej pory nie udało się opracować bardziej adekwatnego modelu teoretycznego ani znaleźć doświadczalnej metody bezpośredniego wyznaczenia koncentracji MST, w tym zarówno TM jak i mostków tworzonych dzięki splątaniom. Koncentrację splątanych makrocząsteczek można oszacować w stopie polimeru za pomocą pomiarów reologicznych, lecz nie przekłada się ona w prosty sposób na koncentrację MST efektywnych w zestalonym materiale. Z braku metod bezpośrednich koncentrację MST próbowano szacować na podstawie danych doświadczalnych ta-

kich jak np. naturalny stopień rozciągu [5, 6, 11, 12], wytrzymałość na zerwanie w niskich temperaturach [13] czy moduł samowzmacniania [14-17]. Parametry te są skorelowane z koncentracją MST, jednakże zaproponowane metody pozwalają jedynie na analizę jakościową.

Ostatnio zaproponowano wyznaczenie koncentracji MST aktywnych w warunkach eksperymentu na podstawie pomiarów naprężeń resztkowych pozostających w materiale po jego deformacji i utrzymywaniu w stanie odkształconym [18]. Naprężenia te są wynikiem sprężystości fazy krystalicznej i sprężystości sieci molekularnej w fazie amorficznej. Zaproponowana metoda umożliwia wyznaczenie koncentracji wszystkich MST aktywnych podczas deformacji w danych warunkach - zarówno TM jak i tych wynikających z obecności węzłów chemicznych czy fizycznych (granic międzyfazowych, splątanych makrocząsteczek). Podejście to zastosowano do próbek sieciowanego polietylenu.

Celem przedstawianej pracy było zastosowanie podejścia zaproponowanego w pracy [18] do oszacowania koncentracji molekularnych przekaźników naprężenia w próbkach polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) o zróżnicowanej architekturze łańcuchów i morfologii. Badane próbki były poddawane deformacji w płaskim stanie odkształcenia przez ściskanie w kanale z tłokiem. Ten typ deformacji został wybrany ze względu na homogeniczność procesu, brak zjawisk ubocznych, np. kawitacji i na możliwość zatrzymania i ponownego wznowienia odkształcania przy praktycznie dowolnym odkształceniu.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Polimerem użytym do badań był polietylen wysokiej gęstości (HDPE). Do badań wybrano 3 próbki HDPE o zróżnicowanej masie cząsteczkowej i architekturze łańcucha - 2 liniowe homopolimery: H2 ($M_w=76000$, $M_n=21900$, gęstość $\rho=0.963\text{g/cm}^3$) i H4 ($M_w=170000$, $M_n=28900$, $\rho=0.962\text{g/cm}^3$) oraz polietylen H6 ($M_w=216000$,

$M_n=27500$, $\rho=0.946\text{g/cm}^3$) o podwyższonej odporności na korozję naprężeniową (ESCR) uzyskanej dzięki szerszem rozkładowi masy cząsteczkowej i niewielkiej domieszce komonomeru, prowadzącej do architektury liniowej z małą liczbą krótkich rozgałęzień.

Próbki w postaci płytek $50 \times 50 \times 4.5 \text{ mm}^3$ formowano z badanych polimerów przez prasowanie ($T=190^\circ\text{C}$, $p=5\text{MPa}$). Uformowane płytki były zestawiane przez szybkie chłodzenie pomiędzy zimnymi blokami aluminiowymi o dużej masie (ok. 2kg) - próbki typu Q. Część wytworzonych próbek poddano następnie długotrwałemu wygrzewaniu (24h) w temperaturze 125°C , bez dostępu powietrza - próbki typu A.

Z przygotowanych płytek usuwano obustronnie warstwę naskórkową, a następnie wycinano próbki do badań mechanicznych w postaci prostokątnych beleczek o wymiarach $50 \times 10 \times 3.85 \text{ mm}^3$. Próbki te deformowano przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia w tzw. kanale z tłokiem (*channel-die*; pokazany schematycznie na Rysunku 1) za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 5580 sterowanej przez oprogramowanie Bluehill II[®]. Długość kanału wynosiła 50 mm, szerokość 3.85 mm, a głębokość 60 mm (por. Rys.1). Wysokość początkowa próbek, któ-

rych długość i szerokość były dopasowane do długości i szerokości kanału, wynosiła 10 mm.

Próbki deformowano w temperaturze pokojowej ze stałą szybkością prawdziwego odkształcenia $de/dt=0.001\text{s}^{-1}$. Odkształcenie próbek, tzw. prawdziwe odkształcenie (miara Hencky'ego), obliczane było na podstawie zmiany wysokości próbki za pomocą równania (1):

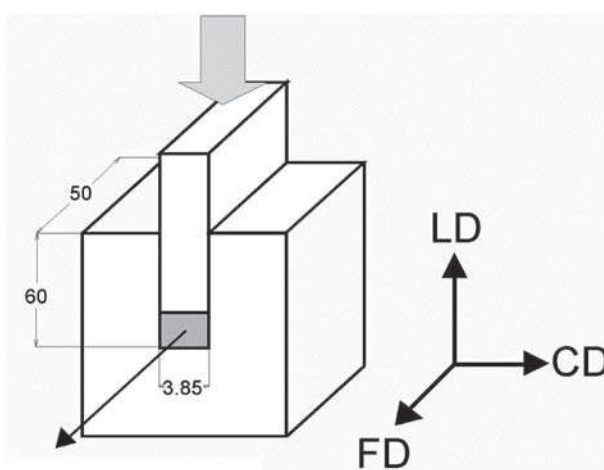
$$e = \int_{h_1=h_0}^{h_1=h} \frac{dh_1}{h_1} = \ln\left(\frac{h_0}{h}\right) = \ln\left(\frac{h_0}{h_0 - \Delta h}\right) = \ln(CR) = \ln \lambda \quad (1)$$

gdzie $\lambda = CR = h_0/h$ jest stopniem ścisnięcia (h_0 oznacza wysokość początkową próbki, a h wysokość ściśniętej próbki).

Chwilowe wysokości próbki mierzono za pomocą czujnika LVDT. Oprogramowanie sterujące maszyną dopasowywało w trakcie testu szybkość przesuwu belki do aktualnej wysokości próbki w ten sposób, aby utrzymywać stałą szybkość odkształcenia.

W geometrii ściskania w kanale powierzchnia płaszczyzny ściskania próbki pozostaje stała, więc prawdziwe naprężenie jest cały czas równe ilorazowi siły i powierzchni tłoka (2):

$$\sigma = F / A \quad (2)$$



Rys. 1. Schemat kanału z tłokiem używanego do ściskania próbek. LD – kierunek ściskania, FD – kierunek płynięcia próbki, CD – kierunek poprzeczny

Fig. 1. Schematic drawing of the channel-die used for compression. LD – the loading direction, FD - flow direction, CD – constraint direction

Dla każdej próbki przeprowadzono testy zgodnie z 2 protokołami:

- (1) ciągła deformacja ze stałą szybkością deformacji do odkształcenia $e=2.0$ ($\lambda=7.4$)
- (2) deformacja krokowa: deformacja (przyrost odkształcenia o $\Delta e \gg 0.2$); zatrzymanie trawersy maszyny wytrzymałościowej na czas 12h; deformacja ($\Delta e \gg 0.2$); zatrzymanie trawersy (12h) itd.; odkształcenie końcowe $e_{\max} \gg 1.6$ ($\lambda \gg 4.95$; 8 cykli zatrzymania trawersy)

Naprężenie wzdłuż kierunku ściskania było rejestrowane podczas trwania całego eksperymentu. W okresach utrzymywania trawersy w stałym położeniu następował częściowy zanik naprężenia wskutek zjawiska relaksacji. Wcześniejsze badania pokazały, że naprężenie osiowe maleje podczas okresu relaksacji dążąc asymptotycznie do pewnej wartości ustalonej, charakterystycznej dla uzyskanego wcześniej odkształcenia. W przypadku próbek HDPE naprężenie rejestrowane po upływie 12h jest już dość bliskie wartości stacjonarnej, różnica zwykle nie przekracza 10% wartości końcowej [18].

Analizę termiczną badanych próbek wykonywano za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego TA 2920 DSC (Thermal Analysis) przy szybkości grzania 10°C/min. Do obliczania stopnia krystaliczności założono ciepło topnienia kryształów PE, $\Delta h_{f100} = 293$ J/g [19].

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

Temperatury topnienia i stopień krystaliczności badanych próbek wyznaczonych na podstawie krzywych DSC (grzanie 10°C/min) przedstawiono w Tabeli 1.

Uzyskane wyniki pokazują zależność temperatury topnienia kryształów (stąd ich grubości) oraz stopnia krystaliczności od struktury łańcucha i masy cząsteczkowej. Liniowe homopolimery H2 i H4 wykazują zauważalnie grubsze lamele (wyższa temperatura topnienia) i większą krystaliczność niż kopolimer H6 zawierający niewielką liczbę krótkich rozgałęzień. Widoczna jest również zależność od długości łańcucha – temperatura topnienia i stopień krystaliczności maleją ze wzrostem masy cząsteczkowej, w porządku H2, H4, H6. Zgodnie z oczekiwaniami próbki krystalizowane podczas szybkiego chłodzenia stopu wykazują temperaturę topnienia oraz stopień krystaliczności zauważalnie niższy od próbek wygrzewanych dodatkowo przez długi czas we względnie wysokiej temperaturze 125°C. Temperatura wygrzewania była niższa od temperatury pików topnienia, więc podczas wygrzewania nie dochodziło do stapiania i rekrytalizacji a jedynie do pogrubiania kryształów i wzrostu perfekcji uporządkowania. Na tej podstawie można przypuszczać, że liczba

Tab. 1. Właściwości termiczne próbek

Tab. 1. Thermal properties of samples

| Próbka | Sposób krystalizacji ⁽¹⁾ | T _{ons} ⁽²⁾ (°C) | T _m ⁽²⁾ (°C) | X _c ⁽³⁾ (% wag.) | X _v ⁽⁴⁾ (% obj.) |
|--------|-------------------------------------|---|---------------------------------------|---|---|
| H2-Q | Q | 125.5 | 132.5 | 74.4 | 71.3 |
| H4-Q | Q | 125.7 | 133.3 | 72.0 | 68.7 |
| H6-Q | Q | 120.1 | 128.3 | 60.3 | 56.5 |
| H2-A | A | 131.7 | 137.4 | 87.8 | 86.0 |
| H4-A | A | 130.3 | 137.4 | 80.4 | 77.8 |
| H6-A | A | 128.5 | 132.6 | 65.7 | 62.1 |

(1): Q – próbki szybko chłodzone, A – próbki wygrzewane dodatkowo w temperaturze 125°C przez 24h(2): T_{ons} – temperatura początku pików topnienia, T_m – temperatura maksimum pików topnienia(3): X_c = $\Delta h_p / \Delta h_{f100} \cdot 100\%$ – wagowy stopień krystaliczności

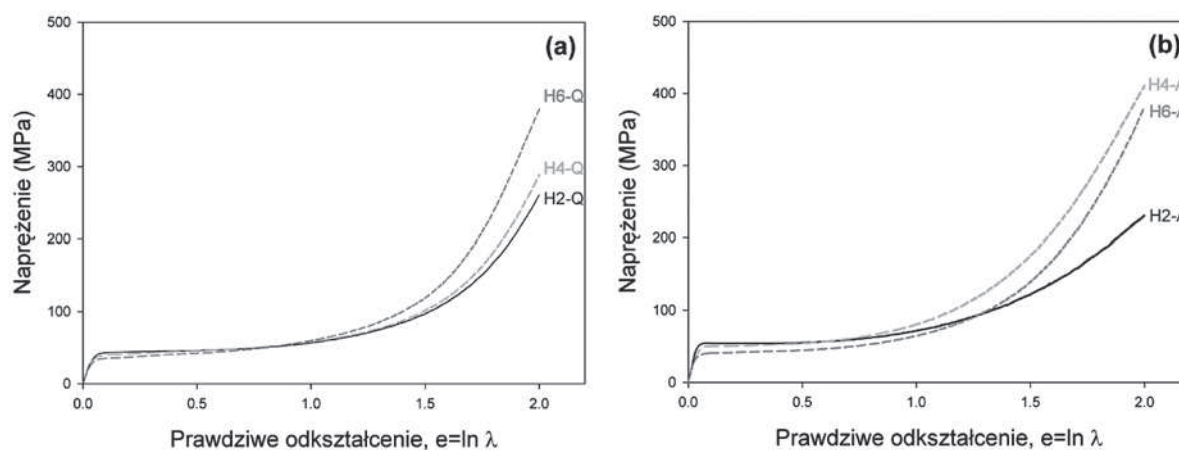
(4): X_v = $X_c / [\rho_c / \rho_a (1 - X_c / 100) + X_c / 100]$ – objętościowy stopień krystaliczności (ρ_c , ρ_a – gęstości fazy krystalicznej i amorficznej)

splatań obecnych w fazie amorficznej próbek po ich szybkiej krystalizacji nie uległa znaczącym zmianom podczas wygrzewania, chociaż ich koncentracja, z pewnością musiała wzrosnąć z powodu zmniejszonej objętości tej fazy.

Rysunek 2 przedstawia krzywe prawdziwe naprężenie – prawdziwe odkształcenie badanych polimerów. Krzywe te mają przebieg typowy dla polimerów częściowo-krystalicznych poddanych ścisaniu. Wyraźnie widoczna jest granica plastyczności, etap płynięcia plastycznego i samowzmacniania. Naprężenie na granicy plastyczności rośnie ze wzrostem grubości lamel (temperaturą topnienia), w porządku H6, H4, H2, natomiast samowzmacnianie, kontrolowane przez parametry sieci molekularnej w fazie amorficznej jest bardziej intensywne w próbkach o wyższych masach cząsteczkowych, H2, H4, H6. Nachylenie krzywej powyżej granicy plastyczności i na etapie samowzmacniania materiału ($e > 1$) zależy m.in. od modułu sieci molekularnej, wprost proporcjonalnego do gęstości tej sieci w fazie amorficznej. W przeszłości podejmowano próby wyznaczenia modułu wzmacniania i stąd oszacowania koncentracji węzłów sieci, w konsekwencji

koncentracji MST, na podstawie analizy tego nachylenia [14-17, 20, 21], jednakże oszacowania te były obarczone znacznym błędem gdyż naprężenia rejestrowane podczas deformacji zawierają oprócz składowych reprezentujących sprężystość fazy krystalicznej i sprężystość sieci również składowe zależne od procesów lepkich i plastycznych, niezwiązanych z topologią sieci molekularnej, a co gorsza silnie zależnych od warunków eksperymentalnych, m.in. szybkości odkształcania. W celu uzyskania lepszego oszacowania koncentracji MST niezbędne jest rozdzielanie obserwowanego naprężenia na składowe i wyznaczenie udziału pochodzącego wyłącznie od sprężystości sieci molekularnej w fazie amorficznej.

Niedawno zaproponowaliśmy [18] wyodrębnienie składowej sprężystej przez pomiar zaniku (relaksacji) naprężenia i wyznaczenie naprężenia resztkowego w odkształconej próbce utrzymywanej w stanie odkształconym ze stałą długością (w przypadku ścisania-wysokością). Dla dostatecznie długich czasów utrzymywania materiału w stanie odkształconym naprężenia związane z płynięciem lepkiem i plastycznym ulegają niemal całkowitej relak-



Rys. 2. Krzywe naprężenie- prawdziwe wydłużenie próbek polietylenów H2-H6 deformowanych w temperaturze pokojowej przez ścisanie w płaskim stanie odkształcenia (kanał z tłokiem) ze stałą szybkością odkształcania $de/dt=0.001s^{-1}$.

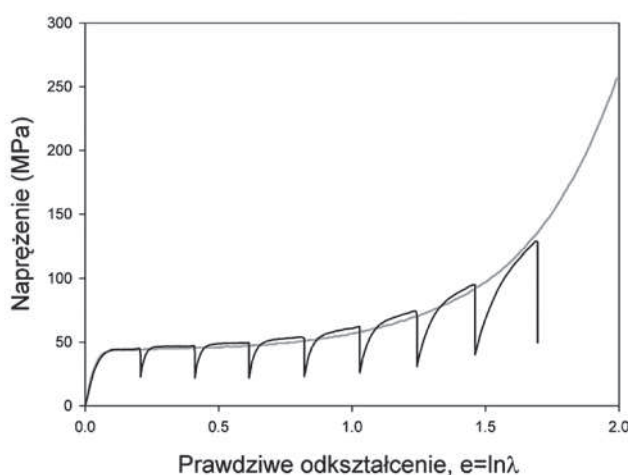
Fig. 2. True stress-true strain curves of the H2-H6 samples deformed by plane-strain compression (in a channel-die) with the constant strain rate $de/dt=0.001s^{-1}$ at room temperature.

sacji i obserwowane naprężenie osiąga wartość ustaloną, zależną zasadniczo odosiągniętego odkształcenia. Przeprowadzone badania pokazały, że naprężenie resztkowe, pozostałe w zdeformowanym materiale po długim czasie, nie zależy od szybkości odkształcania, w przeciwieństwie do składowej relaksującej, silnie zależnej od tej szybkości [18]. Zachowanie takie wskazuje, iż naprężenie resztkowe można interpretować, jako składową sprężystą naprężenia, pochodzącą od sprężystości fazy krystalicznej oraz sprężystości sieci molekularnej w fazie amorficznej [22].

Pomiary przeprowadzone zgodnie z przedstawionym wyżej założeniami pozwoliły na wyznaczenie naprężeń resztkowych w funkcji odkształcenia w temperaturze pokojowej dla badanych polietylenów. Rysunek 3 przedstawia przykładowe krzywe naprężenie-odkształcenie i naprężenie-czas ilustrujące przebieg wykonanych badań. Rysunek 4 pokazuje wyznaczone na ich podstawie zależności naprężenia resztkowego od odkształcenia. Dla każdego kroku odkształcenia czas relaksacji wynosił ok. 12 godzin.

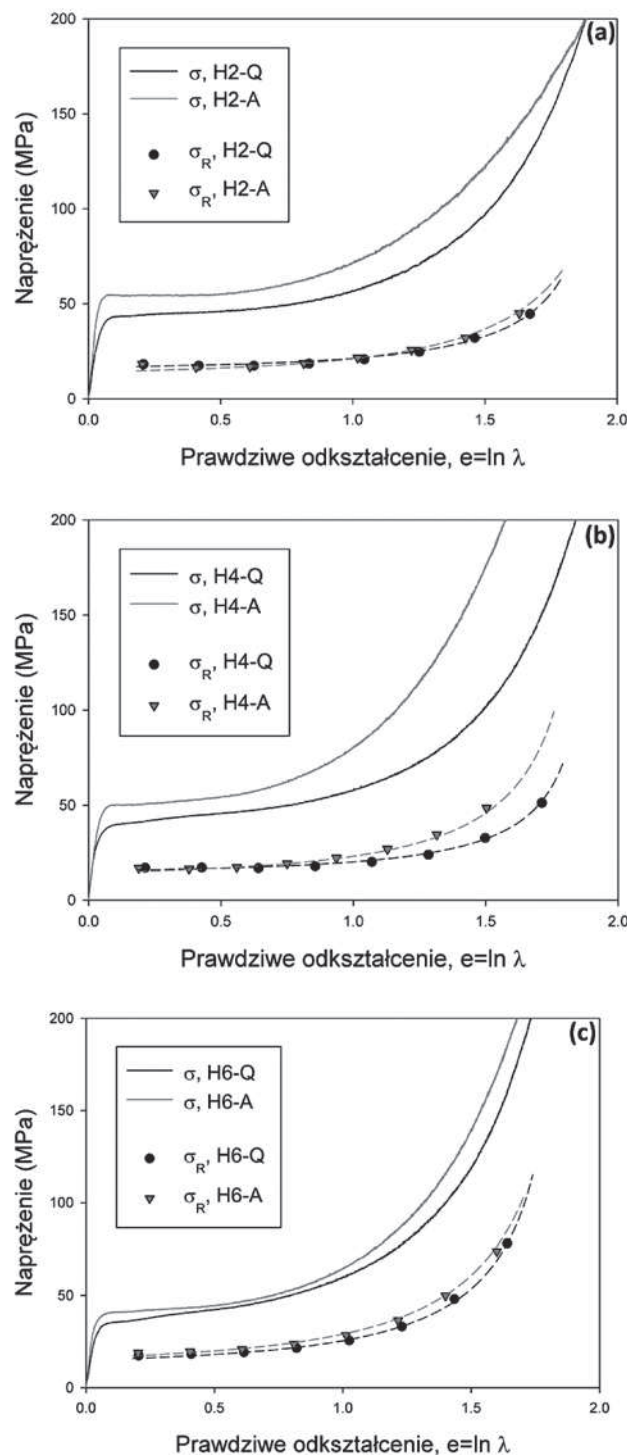
W pracy [18] zaproponowaliśmy metodę wyznaczania gęstości sieci molekularnej w fazie

amorficznej polimeru częściowo-krystalicznego na podstawie doświadczalnie wyznaczonych naprężeń resztkowych w funkcji odkształcenia. Założono, że naprężenie resztkowe składa się z dwóch składowych: naprężenia sprężystego fazy krystalicznej, ewentualnie częściowo zrełaksowanego wskutek przekształceń strukturalnych towarzyszących deformacji, w tym fragmentacji lamel i rotacji powstałych bloków [23, 24] i quasi-sprężystej odpowiedzi naprężonej sieci molekularnej w obrębie warstw amorficznych odkształcanych przez ścinanie jednocześnie z plastyczną deformacją sąsiednich lamel krystalicznych. Naprężenie sprężyste kryształów pojawia się na początku procesu deformacji i nie zwiększa się dalej po przejściu przez granicę plastyczności, [22]. Można założyć, że jest ono stałe w całym zakresie odkształceń [18]. Druga składowa naprężenia resztkowego – naprężenie sprężyste generowane w sieci molekularnej - wzrasta natomiast znacznie wraz ze wzrostem odkształcenia. Ta składowa naprężenia resztkowego może być opisywana równaniami sprężystości kauczukopodobnej. Zakładając połączenie równoległe, [25-27] resztkowe prawdziwe naprężenie może być przedstawione, jako suma:



Rys. 3. Przykładowe krzywe prawdziwe odkształcenie-naprężenie wyznaczone dla próbki H2-Q w eksperymencie deformacji ciągłej i eksperymencie krokowego deformacja-relaksacja-deformacja

Fig. 3. Exemplary true stress-true strain curves determined for the sample H2-Q in continuous and stepwise deformation-relaxation experiments



Rys. 4. Zależności napężenia resztkowego $s_{e+\tilde{N}}$ pozostającego w ściśniętej próbce od odkształcenia: (a) H2, (b) H4, (c) H6. (·) – próbki szybko chłodzone, Q; (Ñ) – próbki wygrzewane, A. Linie ciągłe przedstawiają krzywe napężenie-odkształcenie wyznaczone podczas deformacji ciągłej, linie przerywane – zależności napężenia resztkowego $s_{e+\tilde{N}}$ – e obliczone za pomocą równań (3) i (4)

Fig. 4 The dependencies of the residual stress left in compressed sample on the true strain: (a) H2, (b) H4, (c) H6. (·) – quenched samples, Q; (Ñ) – annealed samples, A. Solid lines represent the stress-strain curves observed during continuous compression, dashed lines – dependencies of the residual stress on strain $s_{e+\tilde{N}}$ calculated with equations (3) and (4)

$$\sigma_{e+n} = \Phi_c \sigma_e + (1 - \Phi_c) \sigma_R \quad (3)$$

gdzie Φ_c oznacza objętościowy udział fazy krystalicznej, σ_e jest naprężeniem sprężystym fazy krystalicznej (założona stała), a σ_R jest sprężystym naprężeniem kauczukopodobnym generowanym przez odkształconą sieć molekularną w fazie amorficznej. Naprężenie σ_R może być modelowane z zastosowaniem niegaussowskiej statystyki łańcuchów i tzw. modelu 8-łańcuchowego elastomeru opracowanego przez Arrudę i Boyce [28].

Model ten bardzo dobrze opisuje odpowiedź sprężystą wielu polimerów amorficznych i elastomerów. W przypadku ściskania w płaskim stanie odkształcenia równanie dla naprężenia w kierunku ściskania przyjmuje następującą postać, [4]:

$$\sigma_R = \frac{N_{eff} kT}{3} \sqrt{n} \frac{1}{\lambda_{chain}} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{chain}}{\sqrt{n}} \right) \cdot \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (4)$$

gdzie N_{eff} oznacza efektywną gęstość sieci (liczba łańcuchów pomiędzy węzłami chemicznymi lub węzłami splątania, aktywnymi w warunkach deformacji sieci, obliczona na jednostkę objętości składnika amorficznego), n jest liczbą „sztywnych ogniw” (segmentów) między węzłami sieci determinująca limit rozciągliwości łańcucha w sie-

ci ($\lambda_{max} = n^{1/2}$), a λ_{chain} jest stopniem rozciągnięcia każdego łańcucha w 8-łańcuchowej komórce reprezentującej sieć, dla ściskania w płaskim stanie odkształcenia $\lambda_{chain} = (1/3(\lambda^2 + 1/\lambda^2))^{1/2}$, gdzie $\lambda = h_0/h$ jest stopniem ścisnięcia. Wielkość $N_{eff} kT$ jest równoważna początkowemu modułowi wzmacniania sieci, G_n . $L^{-1}(x)$ oznacza odwrotną funkcję Langevina ($L(x) = \coth(x) - 1/x$; tutaj $x = \lambda_{chain}/n^{1/2}$).

Dla dużych wartości n , Równanie (4) redukuje się do równania gaussowskiego (warunki płaskiego stanu odkształcenia) (5):

$$\sigma_R = G_n \left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad (5)$$

gdzie $G_n = N_{eff} kT$ jest modułem sieci.

Wykorzystując równania (3) i (4) obliczono krzywe naprężenie resztkowe – odkształcenie i dopasowano je do danych doświadczalnych, przedstawionych na rysunku 4a – 4c. Parametrami dopasowania były: sprężyste naprężenie fazy krystalicznej, $\Phi_n \sigma_e$, efektywna gęstość sieci, N_{eff} (i wynikający z niej moduł sieci w fazie amorficznej, G_n) oraz średnia liczba sztywnych segmentów pomiędzy węzłami sieci, n . Modelowe krzywe o najlepszym dopasowaniu zostały wykreślone na rysunku 4 za pomocą linii przerywanych. Można zauważyć, że dopasowania uzyskane dla badanych próbek HDPE jest dobre

Tab. 2. Parametry sieci molekularnej w fazie amorficznej wyznaczone na podstawie najlepszego dopasowania krzywych obliczonych na podstawie równań (3), (4) i (6) do danych doświadczalnych s_{e+n} vs. λ

Tab. 2. Parameters of the molecular network in amorphous phase determined by fitting curves calculated with eqs. (3), (4) and (6) to the experimental data s_{e+n} vs. λ

| próbka | M_w | F_n | $F_n s_e$ (MPa) | n | G_n (MPa) | $N_{eff} \times 10^{-26}$ (m ⁻³) | M_e |
|--------|---------|-------|--------------------|-----|----------------|---|-------|
| H2-Q | 76 000 | 0.71 | 16.5 | 19 | 1.8 | 4.5 | 1140 |
| H4-Q | 170 000 | 0.69 | 15.5 | 17 | 1.8 | 4.3 | 1205 |
| H6-Q | 218 000 | 0.57 | 14.8 | 17 | 3.0 | 7.2 | 714 |
| H2-A | 76 000 | 0.86 | 14.0 | 25 | 6.1 | 14.8 | 348 |
| H4-A | 170 000 | 0.73 | 14.3 | 16 | 4.9 | 11.8 | 435 |
| H6-A | 218 000 | 0.62 | 15.9 | 19 | 4.3 | 10.4 | 496 |

praktycznie w całym badanym zakresie prawdziwego odkształcenia. Ponadto, należy odnotować, że dla prawdziwego odkształcenia niższego niż 0.8 dopasowane krzywe wykazywały bardzo małą czułość na wzrost parametru n , co oznacza, że krzywe eksperymentalne można w tym zakresie aproksymować również prostym klasycznym równaniem gaussowskim (5).

Parametry krzywych ($\Phi_n \sigma_e$, n , N_{eff}) o najlepszym dopasowaniu do danych doświadczalnych przedstawione zostały w Tabeli 2. Do obliczenia objętościowego udziału fazy krystalicznej Φ_c wykorzystano wyznaczony na podstawie danych DSC objętościowy stopień krystaliczności X_v (Tabela 1). Ponadto, obliczono średnią masę cząsteczkową łańcucha PE pomiędzy aktywnymi węzłami sieci, M_e , korzystając z równania (6):

$$N_{eff} = \frac{\rho_a N_A}{M_e} \quad (6)$$

gdzie ρ_a oznacza gęstość fazy amorficznej, a N_A liczbę Avogadro.

W przypadku fazy amorficznej w postaci cienkich warstw ograniczonych obustronnie przez kryształy lamelarne węzłami sieci molekularnej, oprócz klasycznych węzłów chemicznych (o ile występują w danej próbce) i fizycznych - w postaci splątania makrocząsteczek, są również liczne punkty, w których łańcuchy przechodzą przez granice faz z fazy krystalicznej do fazy amorficznej. Makrocząsteczki są w tych punktach immobilizowane. W wytworzeniu tego typu węzłów sieci uczestniczą makrocząsteczki mostków międzykrystalicznych (TM), luźne pętle sfaldowań oraz końce łańcuchów wychodzące z kryształów i mogące splątywać się w fazie amorficznej z innymi makrocząsteczkami. Węzły chemiczne są trwałe, węzły na granicy faz są również trwałe, ale jedynie poniżej temperatury topnienia kryształów, natomiast splątania makrocząsteczek są węzłami nietrwałymi – mogą ulegać zarówno przesunięciom jak i w pewnych warunkach, nawet całkowitemu rozwiązaniu w trakcie odkształcenia sieci. W związku z tym gęstość sieci molekularnej wyznaczona na podstawie opisanych

powyżej badań odkształcenia jest gęstością efektywną, tj. odpowiada tylko koncentracji węzłów sieci aktywnych w danych warunkach doświadczalnych. Można przypuszczać, iż np. podwyższenie temperatury deformacji może prowadzić do łatwiejszego rozplątania łańcuchów podczas odkształcania, stąd gęstość sieci w wyższej temperaturze może być mniejsza niż w temperaturze pokojowej, w której deformowano próbki i wykonano pomiary naprężeń resztkowych.

Z powyższych rozważań można wnioskować, że efektywna gęstość sieci N_{eff} odpowiada koncentracji molekularnych nośników naprężenia (MST) – określa liczbę łańcuchów w fazie amorficznej, które po rozciągnięciu są zdolne do efektywnego przenoszenia naprężenia pomiędzy sąsiednimi warstwami krystalicznymi. Łańcuchy te mogą łączyć dwa kryształy bezpośrednio (TM), kryształ i węzeł splątania w fazie amorficznej lub 2 węzły splątania, tworząc razem molekularne ścieżki przenoszenia naprężenia.

Wyniki przedstawione w Tabeli 2 pokazują, że koncentracja MST zależy silnie od masy cząsteczkowej, określającej średnią długość makrocząsteczek. Pomimo, że w stanie stopionym gęstość splątania zależy jedynie od giętkości makrocząsteczki i nie zależy od jej długości, to w wyniku krystalizacji część splątania zostaje rozwiązana, natomiast pozostałe splątania zostają wypchnięte przez rosnące kryształy do fazy amorficznej. Rozplątanie podczas krystalizacji jest znacznie łatwiejsze w przypadku krótszych łańcuchów. Z drugiej strony, m.in. również dzięki możliwości rozplątania, polimer o mniejszej masie cząsteczkowej jest najczęściej zdolny do wytworzenia struktury nadcząsteczkowej o wyższym stopniu krystaliczności, więc pozostałe węzły splątania zostają skoncentrowane w fazie amorficznej o zmniejszonej objętości. Zmienia się również liczba łańcuchów przechodzących z fazy krystalicznej do amorficznej, immobilizowanych na powierzchniach międzyfazowych oraz liczba bezpośrednich mostków międzykrystalicznych (TM). W rezultacie działania wszystkich wymienionych czynników gęstość splątania w próbkach HDPE o różnych masach cząstecz-

kowych, krystalizowanych w identycznych warunkach podczas szybkiego chłodzenia, wzrasta ze wzrostem masy cząsteczkowej, chociaż znacznie wolniej niż średnia długość łańcucha – por. szybko chłodzone próbki serii Q: H2-Q – H6-Q. Próbki serii A zostały wygrzane w temperaturze bliskiej temperaturze topnienia, jednak bez wcześniejszego stopienia nawet najmniejszych kryształów. Taka obróbka cieplna spowodowała pogrubienie kryształów kosztem zmniejszenia grubości warstw amorficznych i znaczący wzrost stopnia krystaliczności. Wskutek większej ruchliwości łańcuchów podczas wygrzewania w podwyższonej temperaturze niewielka część splątania mogła ulec rozwiązaniu, jednakże liczba węzłów tworzonych przez łańcuchy immobilizowane na granicach międzyfazowych, w tym łańcuchów TM, pozostała w przybliżeniu stała, ponieważ nie doszło do stopnienia kryształów. W rezultacie, z powodu znaczącej redukcji objętości fazy amorficznej, efektywna gęstość sieci N_{eff} stąd koncentracja przekaźników naprężenia MST w próbkach wygrzewanych (A) znacząco wzrosła w porównaniu z wyjściowymi materiałami zestalonymi podczas szybkiego chłodzenia (Q). Co więcej, najwyższy wzrost, prowadzący do największej koncentracji MST, zaobserwowano w próbce H2, polietylenu w pełni liniowego, o najniższej masie cząsteczkowej, dla której również obserwowano najwyższy wzrost krystaliczności pod wpływem wygrzewania.

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania zachowania próbek HDPE podczas ich odkształcania i po odciążeniu pozwoliły na wyznaczenie efektywnej gęstości sieci w fazie amorficznej, a tym samym koncentracji molekularnych przekaźników naprężenia (MST) w próbkach polietylenu o zróżnicowanej masie cząsteczkowej, strukturze łańcucha i morfologii. Badania potwierdziły użyteczność zaproponowanej metody oceny koncentracji MST na podstawie pomiaru naprężeń resztkowych pozostałych w materiale po jego deformacji przez ściskanie.

Badania pozwoliły na wyciągnięcie następujących dodatkowych wniosków:

Efektywna gęstość sieci w fazie amorficznej, czyli koncentracja MST zależy od architektury i długości łańcuchów głównie poprzez ich zróżnicowaną zdolność do krystalizacji – krótsze i pozbawione defektów łańcuchy tworzą strukturę złożoną z grubszych kryształów i charakteryzującą się wyższym stopniem krystaliczności oraz mniejszą koncentracją TM i splątania łańcuchów w fazie amorficznej, co prowadzi do niższych koncentracji MST niż w polimerze o wyższej masie cząsteczkowej.

Znaczący wzrost krystaliczności w próbkach o niższych masach cząsteczkowych w wyniku ich wygrzewania prowadzi do silnego wzrostu koncentracji MST. W próbkach zawierających dłuższe, bardziej nieregularne łańcuchy wzrost krystaliczności, a w konsekwencji wzrost koncentracji MST wskutek wygrzewania jest znacznie mniejszy.

5. PODZIĘKOWANIE

Praca została wykonana w ramach projektu sfinansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki przyznanych na podstawie decyzji nr DEC-2014/15/B/ST8/04306.

LITERATURA

1. Oleinik EF. Plasticity of Semicrystalline Flexible-Chain Polymers at the Microscopic and Mesoscopic Levels. *Polymer Science C*. 2003;45(1):17-117.
2. Bartczak Z, Galeski A. Plasticity of Semicrystalline Polymers. *Macromol Symp*. 2010;294(1):67-90.
3. Seguela R. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2005;43(14):1729-1748.
4. Bartczak Z, Kozanecki M. Influence of molecular parameters on high-strain deformation of polyethylene in the plane-strain compression. Part I. Stress-strain behaviour. *Polymer*. 2005;46:8210-8221.
5. Deblieck RAC, van Beek DJM, Remerie K, Ward IM. Failure mechanisms in polyolefines: The role of crazing, shear yielding and the entanglement network. *Polymer*. 2011;52(14):2979-2990.

6. Séguéla R. On the Natural Draw Ratio of Semi-Crystalline Polymers: Review of the Mechanical, Physical and Molecular Aspects. *Macromol Mater Eng.* 2007;292(3):235-244.
7. Lustiger A, Markham RL. Importance of tie molecules in preventing polyethylene fracture under long-term loading conditions. *Polymer.* 1983;24(12):1647-1654.
8. Ferry JD. *Viscoelastic Properties of polymers*, 3rd Ed. New York: Wiley; 1980.
9. Huang YL, Brown N. The effect of molecular weight on slow crack growth in linear polyethylene homopolymers. *J Mater Sci.* 1988;23(10):3648-3655.
10. Huang Y-L, Brown N. Dependence of slow crack growth in polyethylene on butyl branch density: Morphology and theory. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 1991;29(1):129-137.
11. Humbert S, Lame O, Chenal J-M, Rochas C, Vigier G. Small strain behavior of polyethylene: In situ SAXS measurements. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 2010;48(13):1535-1542.
12. Hubert L, David L, Seguela R, Vigier G, Corfias-Zuccalli C, Germain Y. Physical and Mechanical Properties of Polyethylene for Pipes in Relation to Molecular Architecture. II. Short-Term Creep of Isotropic and Drawn Materials. *Journal of Applied Polymer Science.* 2002;84:2308-2317.
13. Brown N, Ward IM. The Influence of Morphology and Molecular-Weight on Ductile Brittle Transitions in Linear Polyethylene. *J Mater Sci.* 1983;18(5):1405-1420.
14. Schrauwen BAG, Janssen RPM, Govaert LE, Meijer HEH. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers. *Macromolecules.* 2004;37(16):6069-6078.
15. Kurelec LT, M. Schoffeleers, H. Deblieck, R. Strain hardening modulus as a measure of environmental stress crack resistance of high density polyethylene. *Polymer.* 2005;46:6369-6379.
16. Bartczak Z. Effect of Chain Entanglements on Plastic Deformation Behavior of Linear Polyethylene. *Macromolecules.* 2005;38:7702-7713.
17. Cheng JJ, Polak MA, Penlidis A. A tensile strain hardening test indicator of environmental stress cracking resistance. *Journal of Macromolecular Science Pure and Applied Chemistry.* 2008;45:599-611.
18. Bartczak Z. Effect of the molecular network on high-strain compression of cross-linked polyethylene. *European Polymer Journal.* 2012;48(12):2019-2030.
19. Wunderlich B, Czornyj G. A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene. *Macromolecules.* 1977;10:906-913.
20. Bartczak Z. Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of ultra-high molecular weight polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics.* 2010;48(3):276-285.
21. Abreu EL, Ngo HD, Bellare A. Characterization of network parameters for UHMWPE by plane strain compression. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials.* 2014;32:1-7.
22. Hong K, Rastogi A, Strobl G. A Model Treating Tensile Deformation of Semicrystalline Polymers: Quasi-Static Stress-Strain Relationship and Viscous Stress Determined for a Sample of Polyethylene. *Macromolecules.* 2004;37(26):10165-10173.
23. Hiss R, Hobeika S, Lynn C, Strobl G. Network Stretching, Slip Processes, and Fragmentation of Crystallites during Uniaxial Drawing of Polyethylene and Related Copolymers. A Comparative Study. *Macromolecules.* 1999;32:4390-4403.
24. Bartczak Z, Lezak E. Evolution of lamellar orientation and crystalline texture of various polyethylenes and ethylene-based copolymers in plane-strain compression. *Polymer.* 2005;46(16):6050-6063.
25. Haward RN, Thackray G. Use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics. *Proc R Soc London Ser A.* 1967;302:453-472.
26. Haward RN. The application of non-Gaussian chain statistics to ultralow density polyethylenes and other thermoplastic elastomers. *Polymer.* 1999(40):5821-5832.
27. Hong K, Rastogi A, Strobl G. Model Treatment of Tensile Deformation of Semicrystalline Polymers: Static Elastic Moduli and Creep Parameters Derived for a Sample of Polyethylene. *Macromolecules.* 2004;37:10174-10179.
28. Arruda EM, Boyce MC. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *J Mech Phys Solids.* 1993;41:389-412.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 06-01-2018

Data akceptacji publikacji do druku: 08-02-2018