

Zbigniew BARTCZAK, Magdalena GRALA
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
e-mail: bartczak@cbmm.lodz.pl

Degradacja mechaniczna sieci molekularnej w fazie amorficznej polietylenu pod wpływem dużych odkształceń

Streszczenie. *Próbki polietylenu liniowego (HDPE) o różnym stopniu usieciowania poddano deformacji plastycznej przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia do dużych odkształceń, $e > 2$ (stopień ściśnięcia $\lambda > 8$) w temperaturze pokojowej. Badania strukturalne odkształconych próbek oraz badania procesu relaksacji i zaniku odkształcenia po odciążeniu materiału pokazały, że w nieusieciowanym HDPE aż do prawdziwego odkształcenia $e = 1$ odkształcenie jest całkowicie odwracalne w temperaturze wyższej od temperatury topnienia krystalitów, $T > T_m$. Dla wyższych odkształceń, $e > 1$, stopniowo pojawia się składowa nieodwracalna odkształcenia i dla $e = 2.1$ trwałe odkształcenie resztkowe wynosi $e_{res} = 0.36$ ($T > T_m$). Próbki sieciowanego HDPE wykazują natomiast całkowitą odwracalność odkształcenia w temperaturze powyżej T_m w całym zakresie odkształcenia. Źródłem trwałej, nieodwracalnej składowej odkształcenia w materiale nieusieciowanym jest degradacja mechaniczna sieci molekularnej splecionych łańcuchów w fazie amorficznej na skutek zrywania pojedynczych łańcuchów oraz ich rozplątowania. W próbkach usieciowanych gęsta i względnie jednorodna sieć molekularna jest wystarczająco wytrzymała by uniknąć uszkodzenia i zniszczenia.*

MECHANICAL DEGRADATION OF THE MOLECULAR NETWORK IN THE AMORPHOUS PHASE POLYETHYLENE UNDER THE INFLUENCE OF HIGH STRAINS

Summary. *Samples of linear polyethylene (HDPE) with different degree of crosslinking were subjected to plastic deformation by compression in plane-strain compression up to high strain exceeding true strain of 2 (compression ratio $\lambda > 8$) at room temperature. Structural studies of deformed samples and investigation of the process of strain recovery after material unloading demonstrated that the deformation of neat, non-crosslinked HDPE appears completely reversible at a temperature above the melting point of the crystalline phase, $T > T_m$, up to the true strain $e = 1.0$. At higher applied strains, $e > 1$, an irreversible deformation component emerges gradually, and at $e = 2.1$ the permanent residual strain equals approx. $e_{res} = 0.36$ ($T > T_m$). The cross-linked HDPE samples show complete reversibility of deformation above T_m , irrespectively of an applied strain. The source of permanent irreversible strain component in neat HDPE is a mechanical degradation of the molecular network of entangled chains in the amorphous phase as a result of chain scission and chain disentanglement. In the case of cross-lined materials the dense and relatively homogeneous molecular network is strong enough to avoid damage and degradation.*

1. WSTĘP

Zagadnienie plastyczności polimerów, w tym polimerów częściowo krystalicznych, jest jednym z wciąż istotnych problemów naukowych i technicznych. Dzięki intensywnym badaniom plastyczności polimerów prowadzonym nieprzerwanie od kilkudziesięciu lat osiągnięto dość istotny postęp w zrozumieniu deformacji plastycznej polimerów w stanie szklistym^{1,2}. Rozwinięto również znacznie wiedzę na temat deformacji plastycznej fazy krystalicznej polimerów częściowo krystalicznych³⁻⁸. Pomimo to całościowy i spójny opis deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych wydaje się być celem wciąż dość trudnym i odległym do osiągnięcia. Wielofazowa i rozbudowana hierarchicznie struktura tych polimerów bardzo komplikuje ilościowy opis ich deformacji. Struktura ta 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 koopera-

tywnie w celu utrzymania ciągłości materiału. Jakikolwiek odstępstwo skutkuje utratą ciągłości układu i w konsekwencji szybkim rozpoczęciem procesów pękania prowadzących do zniszczenia materiału.

Deformacja fazy amorficznej, towarzysząca deformacji fazy krystalicznej poprzez mechanizmy krystalograficzne, przebiega głównie przez proste ścinanie amorficznych warstw międzylamelarnych (tzw. poślizg międzylamelarny). Kooperatywna deformacja obu faz jest wymuszona przez kowalencyjne związanie warstw krystalicznych i amorficznych. Z tego powodu faza amorficzna, mimo znacznie większej podatności, może odkształcać się niezależnie od krystalitów jedynie w bardzo ograniczonym zakresie. W rezultacie, w początkowym etapie procesu deformacja warstw amorficznych jedynie 'podąża' za deformacją sąsiednich lamel krystalicznych⁹⁻¹². Sytuacja ulega zmianie przy wyższych odkształceniach, gdy naprężenia generowane podczas silnego ścinania w warstwach amorficznych stają się wyższe od naprężeń towarzyszących odkształcaniu fazy krystalicznej i wówczas to deformacja fazy amorficznej przejmuje kontrolę nad procesem dalszego odkształcania materiału.

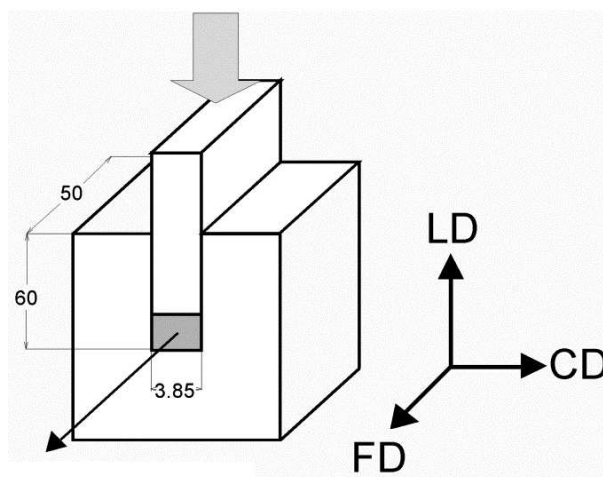
Strukturę warstw fazy amorficznej w polimerze częściowo krystalicznym można wyobrazić sobie jako sieć molekularną, której węzłami są wzajemne splątania łańcuchów i fragmenty makrocząsteczek przekraczające granice międzyfazowe z sąsiadującymi lamelami krystalicznymi. Splątania stanowią zazwyczaj węzły o pewnej mobilności, podczas gdy segmenty unieruchomione na granicach międzyfazowych stanowią węzły trwałe. Warstwy amorficzne w temperaturze deformacji powyżej temperatury zeszklenia wykazują właściwości kauczukopodobne o skończonej zdolności do deformacji, limitowanej długością segmentów pomiędzy węzłami sieci, głównie długością mostków międzykrystalicznych (ang. *tie-molecules*). W rezultacie ze wzrostem odkształcenia powodującego rosnącą orientację segmentów sieci znacząco rośnie lokalne naprężenie, szczególnie silnie przy zbliżaniu się do odkształcenia granicznego $\epsilon^{9,13}$, podczas gdy przebiegająca w tym samym czasie deformacja fazy krystalicznej poprzez poślizgi krystalograficzne nie generuje istotnego wzrostu naprężenia¹³. Obserwowany makroskopowy wzrost naprężenia, znany jako zjawisko samowzmacniania (ang. *workhardening*, *strainhardening*) w polimerach częściowo krystalicznych wynika głównie z deformacji i wzrostu orientacji fazy amorficznej. Duże odkształcenie fazy amorficznej w wyniku ścinania amorficznych warstw międzykrystalicznych towarzyszącego deformacji krystalitów prowadzi do powstania bardzo silnej orientacji molekularnej – segmenty makrocząsteczek pomiędzy węzłami sieci ulegają niemal całkowitemu rozprostowaniu i znacznemu uporządkowaniu wzdłużnemu¹⁴. W rezultacie, po osiągnięciu pewnego odkształcenia zorientowana faza amorficzna staje się mniej podatna na deformację niż faza krystaliczna a w konsekwencji proces deformacji polimeru zaczyna być kontrolowany przez deformację fazy amorficznej⁹, podczas gdy deformacja krystalitów przejmuje rolę drugoplanową, podążając teraz za deformacją fazy amorficznej. Kauczukopodobna sprężystość sieci molekularnej, manifestująca się poprzez silny wzrost naprężenia na etapie samowzmacniania jest zdeterminowana przez gęstość węzłów sieci tworzonych przez zapętlenia łańcuchów oraz fragmenty łańcuchów immobilizowane na granicach międzyfazowych, zależną m.in. od masy cząsteczkowej polimeru, architektury łańcucha czy kinetyki krystalizacji⁹.

Deformacja fazy krystalicznej jest deformacją trwałą i nieodwracalną (z wyjątkiem niewielkiej składowej sprężystej), podczas gdy deformacja fazy amorficznej okazuje się w dużej części odwracalna. Obserwowany nieliniowy (zależny od czasu) zanik odkształcenia po odciążeniu próbki jest związany wyłącznie z deformacją i relaksacją fazy amorficznej¹⁵. Stwierdzono, że zanik ten jest zależny od ilości fazy amorficznej w próbce i od właściwości sieci molekularnej: wzrasta ze wzrostem ilości fazy amorficznej i ze wzrostem gęstości splątań w sieci molekularnej. Dodatkowo, proces deformacji fazy amorficznej i jej relaksacji są modyfikowane przez obecność w sieci łańcuchów-mostków międzykrystalicznych, nakładających dodatkowe silne więzy na deformację sieci molekularnej w fazie amorficznej.

Naprężenia generowane podczas deformacji sieci molekularnej do dużych odkształceń osiągają bardzo duże wartości, rzędu setek MPa¹⁶. Duże odkształcenia i towarzyszące im wysokie naprężenia mogą prowadzić do częściowego zniszczenia sieci molekularnej^{10,15,16}. Obserwacje doświadczalne sugerują, iż właściwości sieci zaczynają zmieniać się stopniowo przy prawdziwym odkształceniu powyżej $\epsilon=1-1.2$ ($\lambda \sim 3$)^{15,16}. Postulowanym mechanizmem jest zanik węzłów nietrwałych poprzez (i) rozplątywanie makrocząsteczek lub (ii) zrywanie silnie naprężonych łańcuchów (pękanie wiązań chemicznych). Zjawiska te prowadzą do częściowej relaksacji sieci i umożliwiają jej dalsze odkształcanie. Celem prezentowanej pracy było podjęcie próby opisu procesu zaniku sieci molekularnej podczas odkształcania liniowego polietylenu oraz identyfikacji zaangażowanych mechanizmów.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Polimerem użytym do badań był polietylen wysokiej gęstości (HDPE, Lupolen 6021D, BASF) o gęstości 0.962 g/cm^3 , wskaźniku płynięcia $\text{MFR}(2.16 \text{ kg}, 190^\circ\text{C})=0.2 \text{ g/10min}$ i masie cząsteczkowej $M_w=183\ 000$, $M_w/M_n=7.2$.



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

Próbki w formie płytek $50 \times 50 \times 4.5$ mm były wytwarzane z HDPE przez prasowanie ($T=190^\circ\text{C}$, $p=50$ bar). Część wytworzonych próbek poddana sieciowaniu za pomocą naświetlania wiązką elektronów o dawce od 50 do 200 kGy. Szczegóły przygotowania próbek oraz ich charakterystykę opisano w pracy¹⁶.

Próbki o różnym stopniu usieciowania deformowano do wybranych odkształceń przez ściskanie w płaskim stanie odkształcenia za pomocą maszyny wytrzymałościowej Instron 5580 wyposażonej w tzw. kanał z tłokiem (*channel-die*), pokazany schematycznie na Rysunku 1.

Odształcenie próbek, tzw. prawdziwe odształcenie, obliczono na podstawie zmiany ich wysokości za pomocą równania:

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

gdzie $\lambda = CR = h_0/h_1$ jest stopniem ściśnięcia, h_0 wysokością początkową próbki a h_1 wysokością ściśniętej próbki.

Trwałość odształcenia zdeformowanych próbek badanych materiałów była monitorowana przez okres ponad 6 miesięcy po ich deformacji. W tym celu próbki zdeformowane do określonego odształcenia $e = 0.5-2.1$ były odciążane i wyjmowane z kanału, co umożliwiało ich swobodną relaksację. Próbki przechowywano w tempe-

3. WYNIKI I ICH DYSKUSJA

3.1. Struktura i morfologia

Obserwacje mikroskopowe (mikroskopia optyczna, SEM) wykazały identyczną, jednolitą morfologię sferolityczną, zarówno próbek wyjściowych jak i usieciowanych, za pomocą wiązki elektronów o różnych dawkach. Tabela 1 zawiera zestawienie właściwości fazy krystalicznej określonych na podstawie pomiarów DSC i SAXS, jak również zawartość żelu w usieciowanych próbkach HDPE (kod próbek H4-n, gdzie n oznacza pochłoniętą dawkę promieniowania) i gęstość sieciowania oszacowaną na podstawie pomiarów spęczniania¹⁶.

Tabela 1. Charakterystyka badanych próbek

Próbka (dawka promieniowania)	Temperatura topnienia, T_m	Stopień krystaliczności, $X_c^{(1)}$	Długi okres, LP ⁽²⁾	Zawartość żelu, ⁽³⁾	Gęstość usieciowania, $N_x \times 10^{-26}$ ⁽³⁾
	(°C)	(wt.%)	(nm)	(%)	(m^{-3})
H4-0 (0kGy)	134.1	71.5	24.4	0	0
H4-50 (50kGy)	134.4	70.7	24.5	59	0.82
H4-100 (100kGy)	134.6	71.3	24.3	69	1.28
H4-200 (200kGy)	134.1	69.2	24.3	77	2.63

(1) założono $\Delta H = 293 \text{ J/g}$; (2) LP obliczony za pomocą równania Bragg z danych SAXS; (3) z pracy¹⁶;

raturze pokojowej i w określonych odstępach czasu mierzono wymiary próbek, a na ich podstawie wyznaczano ich aktualne odształcenie (1). Po upływie 6 miesięcy próbki poddawano dalszemu starzeniu przez wygrzewanie w podwyższonych temperaturach, aż do temperatury 145°C, tj. powyżej temperatury topnienia fazy krystalicznej PE (po 30 min w $T = 110^\circ\text{C}$, 123°C i 60 min w $T = 145^\circ\text{C}$). Po każdym etapie wygrzewania wyznaczano aktualne odształcenie próbek.

DSC. 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, $\Delta h_f = 293 \text{ J/g}$ ¹⁷.

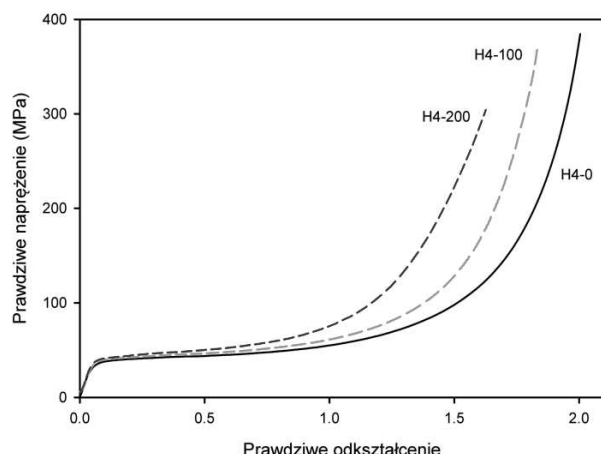
SAXS. Zmiany struktury lamelarnej deformowanych próbek monitorowano za pomocą małokątowego rozpraszania promieni X (SAXS) w kamerze 2-wymiarowej o długości 1.2m, wyposażonej w mikroźródło punktowe promieniowania Cu K_α ($\lambda = 1.54 \text{ nm}$; Xenox), układ kolimacji punktowej (Xenox) i licznik dwuwymiarowy (Dectris).

FTiR. Pomiar spektroskopowy FTiR wykonano za pomocą spektrometru Jasco 6200. Widma były rejestrowane w modzie transmisji z rozdzielczością 4 cm^{-1} i uśrednieniem 256 widm. Jako wewnętrznego standardu do normalizacji używano piku 2020 cm^{-1} będącego kombinacją pasm krystalicznego i amorficznego związanych z drganiami skrętnymi grup CH_2 . Pik ten jest uznawany za niezależny od struktury polimeru¹⁸. Wszystkie widma znormalizowano do absorpcji 0.05 piku 2020 cm^{-1} , odpowiadającej grubości 100 μm .

Dane przedstawione w Tabeli 1 pokazują wzrost zawartości frakcji nierozpuszczalnej (żelu) jak i zwiększanie gęstości usieciowania ze wzrostem dawki napromieniania. Oszacowane gęstości usieciowania, N_x na podstawie pomiarów pęcznienia próbek żelu w p-ksylenie w $T = 138^\circ\text{C}$, wykazują liniową zależność od dawki napromieniania. Ekstrapolacja do dawki zerowej (próbki wyjściowe) daje wartość $N_x \approx 0$. Wskazuje to, że w badanej próbce HDPE o stosunkowo niskiej masie cząsteczkowej ($M_n = 25400$) splątania łańcuchów nie są trwale uwięzione pomiędzy stałymi, chemicznymi węzłami sieci. Sieciowanie za pomocą elektronów zestalonej próbki PE zachodzi jedynie w fazie amorficznej, podczas gdy uporządkowana faza krystaliczna pozostaje praktycznie wolna od wiązań chemicznych pomiędzy łańcuchami. Rzeczywiście, dane przedstawione w Tabeli 1 pokazują, że temperatura topnienia kryształów i długi okres praktycznie nie ulegają zmianie po napromienieniu. Oznacza to, że również grubość kryształów nie zmienia się. Stopień krystaliczności obniża się nieznacznie, co wskazuje, że bardzo mała część kryształów ulega zniszczeniu pod wpływem promieniowania.

3.2 Odształcenie przez ściskanie w płaskim stanie odształcenia

Próbki wyjściowe i sieciowanego HDPE poddawano ściskaniu w płaskim stanie odształcenia w temperaturze pokojowej ze stałą szybkością prawdziwego odształcenia. Na podstawie zarejestrowanych krzywych

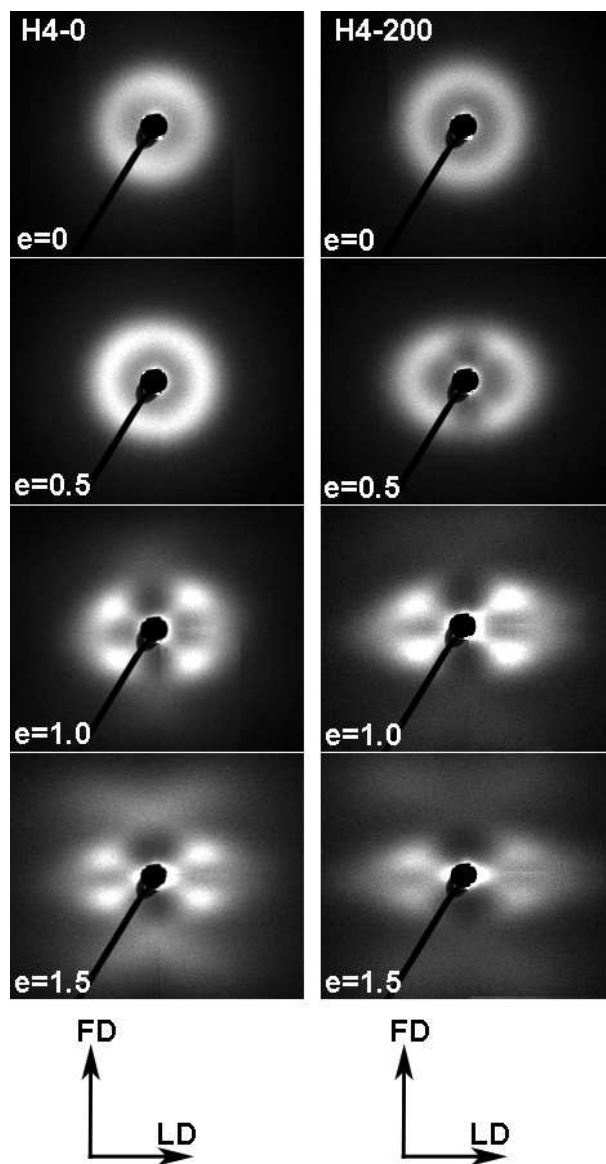


Rys. 2. Przykładowe krzywe prawdziwe naprężenie-prawdziwe odkształcenie próbek HDPE ściskanych w płaskim stanie odkształcenia w temperaturze pokojowej.

siła-przesunięcie wyznaczono krzywe prawdziwe naprężenie – prawdziwe odkształcenie. Podczas deformacji w kanale z tłokiem powierzchnia próbki pod obciążeniem nie zmienia się, stąd prawdziwe naprężenie jest równe naprężeniu nominalnemu. Prawdziwe odkształcenie obliczono za pomocą równania (1). Rysunek 2 przedstawia reprezentatywne krzywe otrzymane dla próbek nieusieciowanych i sieciowanych.

Kształt krzywych, zgodnie z oczekiwaniami, jest podobny do typowej krzywej ściskania polimeru – bez lokalnego maksimum naprężenia w pobliżu granicy plastyczności, wyraźnym etapem płynięcia plastycznego a następnie intensywnego samowzmacniania. Ponadto, kształt przedstawionych krzywych jest zbliżony do kształtu krzywych prawdziwe naprężenie – prawdziwe odkształcenie otrzymanych dla rozciągania polietylenu o podobnej charakterystyce molekularnej^{10,19}, choć próbki deformowane przez rozciąganie nie wykazują tak silnego wzrostu naprężenia w etapie samowzmacniania i zrywają się przy niższych naprężeniach. Różnica ta wynika z więzów nałożonych na próbkę ściskaną w kanale, zapobiegających zjawisku kawitacji i ograniczających silną fragmentację lamel^{20,21}, co umożliwia uzyskanie wyższych odkształceń i naprężeń podczas ściskania. Dzięki zahamowaniu kawitacji, ściskany i nadal ciągły materiał może odkształcać się do większych odkształceń niż podczas rozciągania, w którym liczne dziury kawitacyjne działają jak skazy materiałowe, prowadzące do przedwczesnego pęknięcia.

Wyjściowy i napromieniowany HDPE wykazują zbliżony moduł sprężystości i granicę plastyczności, z powodu bardzo zbliżonych właściwości ich składowej krystalicznej. Znaczące różnice można natomiast zaobserwować w zakresie wysokich odkształceń, w którym odpowiedź mechaniczna materiału jest kontrolowana przez właściwości fazy amorficznej, zdecydowanie zróżnicowanej w badanej serii próbek – ze wzrostem dawki promieniowania próbki usieciowane wchodzą w zakres



Rys. 3. Obrazy SAXS próbki nieusieciowanej H4-0 (lewa str.) i usieciowanej H4-200 (prawa str.), ściśniętych do wskazanych odkształceń. Oznaczenia kierunków w próbce: FD – kierunek płynięcia, LD – kierunek ściskania.

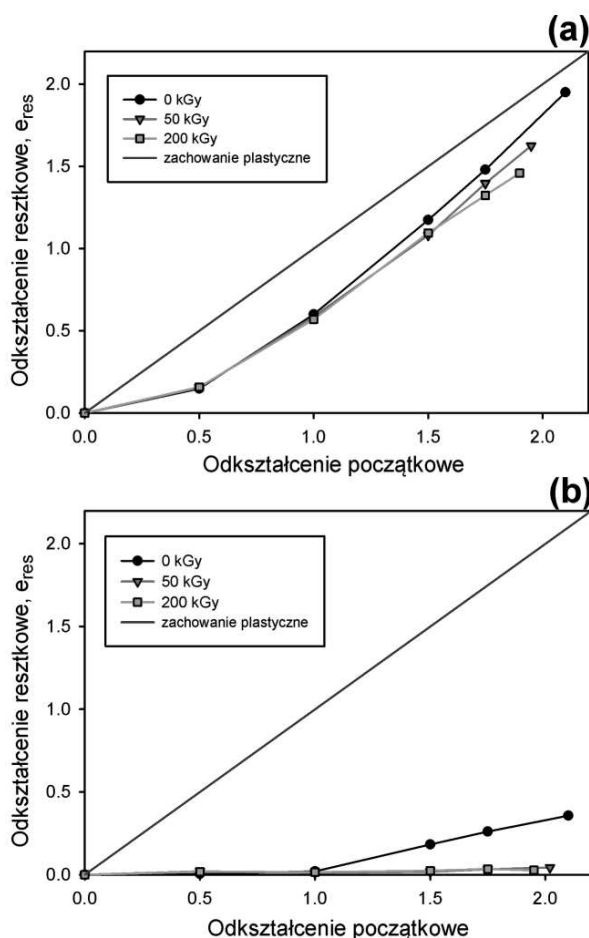
samowzmacniania wcześniej i osiągają bardzo wysokie wartości naprężenia maksymalnego powyżej 400 MPa przy znacznie niższych odkształceniach, z powodu wzrastającej gęstości sieci molekularnej w fazie amorficznej⁹.

Deformacja fazy krystalicznej przebiega podobnie we wszystkich próbkach, niezależnie od stopnia usieciowania, z zaangażowaniem tych samych mechanizmów krystalograficznych. Potwierdzają to zarówno wyniki wcześniejszych badań tekstury²¹ jak i badania ewolucji struktury lamelarniej za pomocą rozpraszania małokątowego SAXS. Rysunek 3 przedstawia porównanie przykładowych obrazów SAXS próbki nieusieciowanej i usieciowa-

nej (dawka 200 kGy), dla wybranych odkształceń. We wszystkich badanych próbkach istotne zmiany struktury lamelarniej, powodujące charakterystyczne zmiany obrazów rozproszeniowych²¹, zachodzą przy tym samym odkształceniu.

3.3 Relaksacja i zanik odkształcenia

W celu zbadania relaksacji i wynikającej stąd trwałości odkształcenia zdeformowane do wstępnie wybranych prawdziwych odkształceń próbki były odciążane i pozostawione w stanie swobodnym na okres ponad pół roku. W określonych odstępach czasu mierzono ich wymiary w celu wyznaczenia aktualnego odkształcenia (odkształcenia resztkowego, e_{res}). Szerokość próbek (wzdłuż kierunku CD) pozostawała niezmienna, równa szerokości początkowej (szerokości kanału), co jest zachowaniem zgodnym ze stanem płaskiego odkształcenia, któremu poddano próbki. Wymiary próbki mierzone wzdłuż kierunku obciążenia (LD) i kierunku przepływu (FD) zmieniły się w czasie, pokazując postępujące zmniejszanie się



Rys. 4. Zależność odkształcenia resztkowego od odkształcenia początkowego i stopnia usieciowania polietylenu: (a) temperatura pokojowa, 6 miesięcy po odciążeniu próbki; (b) próbki wygrzewane przez 60 min w 145°C.

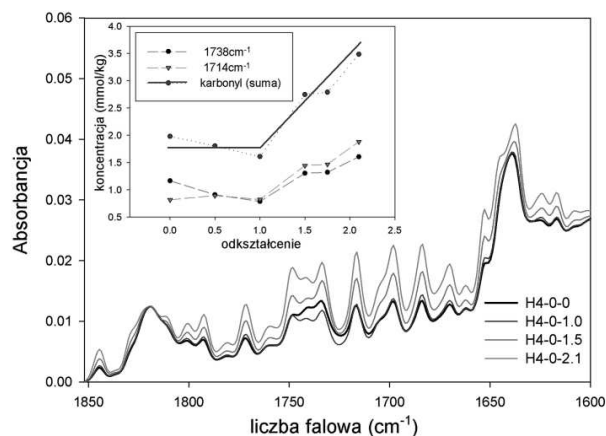
odkształcenia resztkowego wskutek relaksacji zachodzącej głównie w fazie amorficznej, znajdującej się w stanie wysokiej elastyczności ($T > T_g$). Rysunek 4(a) przedstawia zależność chwilowego odkształcenia resztkowego (wyznaczonego na podstawie pomiarów wysokości próbek, wzdłuż LD) od odkształcenia początkowego dla próbek relaksowanych przez 6 miesięcy. Proces relaksacji w badanych HDPE jest powolny – odkształcenie resztkowe w próbce stabilizowało się dopiero po upływie ponad 2 tygodni. Odkształcenie e_{res} wyznaczone dla czasu 6 miesięcy może być uznane za trwałe w danej temperaturze. Zanik odkształcenia, $\Delta e = (e - e_{res})$, jest największy w zakresie $e = 0.5 - 1$, osiągając zbliżone wartości, niezależnie od stopnia usieciowania materiału. W silnie zdeformowanych próbkach Δe stopniowo zmniejsza się ze wzrostem odkształcenia, co może wskazywać na zmiany zachodzące w sieci molekularnej, której to relaksacja odpowiada za zanik odkształcenia. Zmiany obserwowane w próbkach nieusieciowanego HDPE są silniejsze niż w próbkach usieciowanych. Położenie maksimum zaniku odkształcenia i zmiana zachowania relaksacji w pobliżu $e = 1$ współgra z zachodzącą w tym zakresie odkształcenia transformacją struktury krystalicznej związaną z silną fragmentacją lamel²¹, (por. Rys. 3) i tzw. punktem D wg schematu deformacji Strobla, sugerowanym jako początek procesu zaniku sieci molekularnej fazy amorficznej¹⁰ – zmniejszanie się Δe ze wzrostem odkształcenia powyżej $e = 1$ może być interpretowane jako wynik nieodwracalnych zmian sieci^{10,15,21} wskutek rozplątywania łańcuchów lub ich zrywania.

Wygrzewanie zdeformowanego materiału prowadzi do dalszej relaksacji i zmniejszania odkształcenia resztkowego, jednakże wciąż pozostaje ono znaczące w każdej temperaturze poniżej temperatury topnienia fazy krystalicznej (np. dla $e = 1$, $\Delta e \approx 0.4 - 0.6$ w zakresie $T = 23 - 123^\circ\text{C}$). Zachowanie takie wynika z nieodwracalności plastycznego odkształcenia krystalitów, które stabilizuje materiał i nie pozwala odkształconej quasi-sprężystości sieci molekularnej w fazie amorficznej na pełną relaksację¹⁶. Podobne do opisywanych zachowania podczas relaksacji obserwowane były wcześniej w próbkach polietylenu obejmujących szeroki zakres masy cząsteczkowej, architektury łańcucha (liniowe, rozgałęzione, kopolimery) i stopnia krystaliczności²². Zanik odkształcenia w próbkach sieciowanych jest zawsze większy niż w próbkach nieusieciowanych z powodu większej gęstości sieci – efektywna gęstość sieci (węzły chemiczne + splątania) oszacowana na podstawie pomiarów mechanicznych, wynosi $N_e = 3.7, 4.6, 5.2$ i $5.7 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$ odpowiednio dla próbek H4-0, H4-50, H4-100 i H4-200¹⁶. W obu przypadkach, próbek nieusieciowanych i sieciowanych, deformacja prowadzi do destrukcji części krystalitów i niewielkiego spadku krystaliczności prowadzących do zaniku części więzów nałożonych na warstwy amorficzne, co również wnosi pewien wkład do zmniejszenia zaniku odkształcenia Δe w silnie odkształconych próbkach, $e > 1$. Dla próbek zdeformowanych do $e = 1.75$ krystaliczność spada od ok. 2.5% (próbka nieusieciowana) do ok. 5.3% (usieciowana, 200kGy).

Stopień fazy krystalicznej podczas wygrzewania powyżej temperatury topnienia prowadzi do dalszego, krańcowo wysokiego zaniku odkształcenia w badanych materiałach. Ilustruje to rysunek 4(b) przedstawiający odkształcenie resztkowe wyznaczone dla próbek wygrzewanych przez 60 min. W temperaturze 145°C ($T_m \approx 134^\circ\text{C}$, por. Tab.1). Można zauważyć, że w próbkach nieusieciowanych zdeformowanych do odkształcenia prawdziwego $e \leq 1$ ($\lambda \leq 2.7$), a także w próbkach usieciowanych, w całym zakresie stosowanego odkształcenia, zanik odkształcenia jest praktycznie całkowity: $e_{\text{res}} \approx 0$. Zachowanie takie jest podobne do zachowania zdeformowanych polimerów amorficznych podczas starzenia w temperaturze powyżej T_g . Silnie zdeformowane próbki nieusieciowane ($e > 1$) wykazują natomiast pewne niezerowe odkształcenie resztkowe pozostające w próbkach po ich wygrzaniu nawet powyżej temperatury topnienia, zwiększające się liniowo ze wzrostem odkształcenia początkowego. Próbka H4-0-2.1 zdeformowana do $e = 2.1$ ($\lambda = 8.2$) wykazuje trwałe odkształcenie $e_{\text{res}} = 0.36$. Zachowanie takie w pełni potwierdza postulowany wyżej stopniowy zanik (degradację) sieci molekularnej splątanych łańcuchów w próbkach nieusieciowanych dla $e > 1$, skutkujący nieodwracalnym płynięciem, wzrastającym wraz ze wzrostem odkształcenia początkowego. Z drugiej strony, w materiałach sieciowanych radiacyjnie łańcuchy polimeru tworzą trwałą, gęstą i względnie jednorodną sieć dzięki wiązaniom chemicznym. Sieć ta okazuje się wystarczająco wytrzymała, aby nie ulec zauważalnej degradacji nawet pod wpływem wysokich odkształceń $e > 1.5$, którym towarzyszą bardzo wysokie naprężenia, rzędu 400-500 MPa. Dzięki temu usieciowane próbki HDPE wykazują pełną odwracalność odkształcenia w temperaturze powyżej T_m , $\Delta e \approx e$ ($e_{\text{res}} \approx 0$).

3.4 Mechanizm zaniku sieci molekularnej

W celu poznania mechanizmu odpowiedzialnego za zanik sieci molekularnej w nieusieciowanym HDPE wykonano badania spektroskopowe FTiR deformowanych próbek serii H4-0. Technika FTiR stosowana była wielokrotnie w przeszłości do badań starzenia oksydacyjnego jak również degradacji mechanicznej polimerów, w tym polietylenu. Przeprowadzone badania miały na celu sprawdzenie czy w próbkach zdeformowanych pojawiają się pasma mogące świadczyć o zmianach strukturalnych będących wynikiem zrywania łańcuchów PE i określenie liczby ewentualnych zerwań. Otrzymane widma analizowano szczególnie w zakresie pasm winylowych (850-1000 cm^{-1}), metylenowych (1100-1400 cm^{-1}) i karbonylowych (1600-1800 cm^{-1}). Stwierdzono, że widma próbek deformowanych zmieniają się z odkształceniem jedynie w zakresie pasm karbonylowych. Brak zmian w zakresach 850-1000 cm^{-1} i 1100-1400 cm^{-1} wskazuje, iż liczba końcowych grup metylenowych, winylowych czy winyldenowych praktycznie nie zmienia się w wyniku deformacji. Zmiany w zakresie 1600-1800 cm^{-1} wskazują na zwiększającą się liczbę końcowych grup karbonylowych, m.in. estrowych (1738 cm^{-1}) i kwasowych (1714 cm^{-1}) – por.



Rys. 5. Widma FTiR w zakresie 1600-1850 cm^{-1} nieusieciowanych próbek HDPE poddanych deformacji przez ściskanie. Wstawka pokazuje obliczoną na podstawie widm zależność koncentracji grup karbonylowych od odkształcenia.

Rys. 5. Obliczone na podstawie widm FTiR koncentracje grup karbonylowych przedstawia wstawka na rysunku 5. Zależność koncentracji grup karbonylowych od odkształcenia jest bardzo podobna do zależności odkształcenia resztkowego (Rys.4) – wzrost liczby końcowych grup karbonylowych można zaobserwować jedynie dla próbek o dużym odkształceniu, $e > 1$. Pojawianie się nowych końcowych grup karbonylowych w tych próbkach jest bez wątpliwości wynikiem zrywania łańcuchów w fazie amorficznej podczas deformacji a następnie rekombinacji powstających na ich nowych końcach rodników z udziałem tlenu rozpuszczonego w fazie amorficznej próbki. Omawiany wynik może świadczyć, iż głównym mechanizmem degradacji (zaniku) sieci molekularnej w fazie amorficznej PE poddanego dużemu odkształceniu jest zrywanie łańcuchów, chociaż mechanizm zaniku węzłów sieci poprzez rozplątywanie łańcuchów podczas ścinania warstwy nie może być całkowicie wykluczony. Najprawdopodobniej oba mechanizmy działają równocześnie podczas silnego odkształcenia polietylenu.

4. WNIOSKI

Przeprowadzone badania zachowania podczas odkształcenia i po odciążeniu HDPE, w próbkach którego łańcuchy w fazie amorficznej tworzyły sieć splątanych lub sieć z trwałymi węzłami chemicznymi (próbki sieciowane radiacyjnie) pozwalają na wyciągnięcie następujących głównych wniosków:

- Dla odkształceń $e < 1$ zanik odkształcenia w wyniku relaksacji jest coraz większy ze wzrostem odkształcenia z powodu kauczukopodobnej sprężystości sieci molekularnej w fazie amorficznej. W tym zakresie odkształcenia deformacja okazuje się całkowicie odwracalna po stopieniu fazy krystalicznej.
- Odkształcanie sieci molekularnej prowadzi do znaczącego wzrostu naprężenia. Przy odkształceniu ok.

- $e=1.0$ wzrost lokalnych naprężeń prowadzi do ograniczonego niszczenia pierwotnej struktury lamelarniej przez fragmentację lamel.
- Dalsza deformacja ($e>1$) skutkuje bardzo silnym wzrostem naprężenia w fazie amorficznej (samowzmacnianiem) aż do osiągnięcia limitu rozciągliwości sieci. Duże odkształcenie i towarzyszące mu wysokie naprężenie powodują stopniowe niszczenie sieci molekularnej przez zrywanie pojedynczych łańcuchów w próbkach nieusieciowanych a także ich rozplątanie. Wskutek tego zwiększa się udział nieodwracalnego lepkiego płynięcia w deformacji materiału, co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia zaniku odkształcenia po jego odciążeniu. Część odkształcenia okazuje się nieodwracalna i trwała nawet po stopieniu fazy krystalicznej.
 - W próbkach usieciowanych, w których sieć molekularna jest stabilizowana przez silne wiązania chemiczne pomiędzy łańcuchami nawet bardzo wysokie naprężenia nie są w stanie zniszczyć tej sieci – w całym zakresie odkształcenia początkowego, odkształcenie okazuje się całkowicie odwracalne po stopieniu krystalitów.
 - Bardzo duże naprężenia towarzyszące dużym odkształceniom prowadzą do współzawodnictwa pomiędzy niszczeniem sieci molekularnej i niszczeniem lamel krystalicznych przez zaawansowane poślizgi krystalograficzne. W próbkach nieusieciowanych prowadzi to do jednoczesnego częściowego zniszczenia krystalitów i ograniczonej degradacji sieci molekularnej przez lokalne zrywanie wiązań chemicznych w łańcuchach jak i rozplątanie łańcuchów. W próbkach usieciowanych niszczenie krystalitów okazuje się procesem łatwiejszym niż niszczenie gęstej i względnie jednorodnej sieci molekularnej związanych chemicznie łańcuchów. Konsekwencją jest szybsze zmniejszanie się stopnia krystaliczności próbek sieciowanych poddanych dużej deformacji niż odpowiadających im próbek nieusieciowanych.

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. Haward, R. N.; Young, R. J., Eds. The Physics of Glassy Polymers. 2nd edition; Chapman & Hall: London, 1997.
2. Perez, J. Physics and Mechanics of Amorphous Polymers; Balkema: Rotterdam, 1998.
3. Bowden, P. B.; Young, R. J. Journal of Material Science 1974, 9, 2034-2051.
4. Haudin, J. M.; Escaig, B.; G'Sell, C., Eds.; Les Editions de Physique: Paris, 1982, p 291.
5. Lin, L.; Argon, A. S. Journal of Material Science 1994, 29, 294-323.
6. Oleinik, E. F. Polymer Science C 2003, 45, 17-117.
7. Bartczak, Z.; Galeski, A. Macromol Symp 2010, 294, 67-90.
8. Galeski, A. Progress in Polymer Science 2003, 28, 1643-1699.
9. Bartczak, Z.; Kozanecki, M. Polymer 2005, 46, 8210-8221.
10. Hiss, R.; Hobeika, S.; Lynn, C.; Strobl, G. Macromolecules 1999, 32, 4390-4403.
11. Hobeika, S.; Men, Y.; Strobl, G. Macromolecules 2000, 33, 1827-1833.
12. Men, Y.; Rieger, J.; Strobl, G. Phys Rev Lett J1 – PRL 2003, 91.
13. Lee, B. J.; Argon, A. S.; Parks, D. M.; Ahzi, S.; Bartczak, Z. Polymer 1993, 34, 3555-3575.
14. Bartczak, Z.; Galeski, A.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Polymer 1996, 37, 2113-2123.
15. Bartczak, Z. Polymer 2005, 46, 10339-10354.
16. Bartczak, Z. European Polymer Journal 2012, 48, 2019-2030.
17. Wunderlich, B.; Czornyj, G. Macromolecules 1977, 10, 906-913.
18. Jacobson, K.; Costa, L.; Bracco, P.; Augustsson, N.; Stenberg, B. Polymer Degradation and Stability 2001, 73, 141-150.
19. G'Sell, C.; Hiver, J. M.; Dahoun, A.; Souahi, A. Journal of Material Science 1992, 27, 5031-5039.
20. Galeski, A.; Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Macromolecules 1992, 25, 5705-5718.
21. Bartczak, Z.; Lezak, E. Polymer 2005, 46, 6050-6063.
22. Bartczak, Z. Polymer 2005, 46, 10339-10354.

Data przyjęcia publikacji do druku: 27-01-2016.