

Zmiany rozkładów orientacji krystalitów polietylenu w trakcie topnienia  
przy różnych więzach mechanicznych

Paweł Sajkiewicz

*Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN, Warszawa*

*ul. Świętokrzyska 21, 00-049 Warszawa*

1. Wstęp

Przedmiotem pracy jest analiza zmian orientacji w fazie krystalicznej w trakcie topnienia semikrystalicznego zorientowanego polimeru, przy nakładaniu na ogrzewane próbki różnych więzów mechanicznych.

W trakcie topnienia takiego układu, można w ogólnym przypadku wyróżnić dwa mechanizmy zmiany orientacji pozostałych, niestopionych jeszcze krystalitów. Pierwszy z nich polega na reorientacji krystalitów podczas ogrzewania w warunkach określonych więzów mechanicznych. Przy relatywnie słabych więzach mogą zachodzić zjawiska dyfuzji rotacyjnej, prowadzące do spadku orientacji, zaś w warunkach silnych więzów można spodziewać się wzrostu orientacji w wyniku rotacji krystalitów w kierunku przyłożonego pola. Taki mechanizm zmian orientacji nie jest wynikiem zachodzenia przemiany fazowej; można go się spodziewać w trakcie ogrzewania, niezależnie od zmian stopnia krystaliczności. Teoria Ziabickiego dotycząca przemian fazowych w układach agregatów oriento-

walnych [1-6], przewiduje występowanie również drugiego mechanizmu zmian orientacji krystalitów, związanego wyłącznie z topnieniem. Zgodnie z tą teorią, temperatura topnienia krystalitu zależy od jego orientacji względem przyłożonego pola; jest ona tym wyższa im lepsza jest orientacja krystalitu. W rezultacie tego, topnienie semikrystalicznego, zorientowanego układu rozpoczyna się od krystalitów najbardziej zdeorientowanych w stosunku do pola. Tym samym, rozkład orientacji osi pozostałych, jeszcze niestopionych krystalitów powinien zwaćć się w miarę postępu topnienia. W ogólnym przypadku, zmiany orientacji krystalitów w trakcie topnienia mogą być wypadkową obu tych mechanizmów. Można spodziewać się, iż zmiany orientacji wynikające z przewidywanego przez Ziabickiego selektywnego topnienia będą widoczne przy pewnych szczególnych więzach mechanicznych; więzy te nie powinny powodować mechanicznego doorientowywania się krystalitów.

W literaturze istnieje bardzo niewiele wyników pokazujących zmiany orientacji krystalitów w trakcie topnienia. Ilościową analizę takich zmian znaleźć można przede wszystkim u Cesariego i wsp. [7] oraz Krigbauma i Roe'a [8]. W obu pracach prowadzono ją metodą WAXS, w warunkach stałej długości próbki. Cesari i wsp. [7] badając polibutadien stwierdzają zmniejszanie się azymutalnej szerokości wybranych refleksów rentgenowskich ze wzrostem temperatury. Należy zwrócić uwagę, iż w pracy tej analizowane są zmiany w funkcji temperatury, a nie postępu topnienia. Obserwowany przez Cesariego kierunek zmian orientacji nie znajduje potwierdzenia w wynikach uzyskanych przez Krigbauma i Roe'a [8] na usieciowanym polichloroprenie. Autorzy ci analizując drugi moment rozkładów orientacji normalnych do płaszczyzn (120) i (200) nie stwierdzają istotnych zmian tego parametru przy zmniejszaniu się stop-

nia krystaliczności.

Nieco więcej wyników uzyskano analizując orientację krystalitów w funkcji temperatury krystalizacji. Badania takie prowadzono na polibutadienie metodą WAXS i SAXS. Wyniki uzyskane zarówno w warunkach stałej długości preparatu [9,10], jak i pod stałym naprężeniem [9], wskazują na zwięźanie się rozkładów orientacji krystalitów ze wzrostem temperatury krystalizacji. Zależność ta jest przy tym znacznie silniejsza w warunkach stałej długości próbki niż w warunkach stałego naprężenia. Jest to przypuszczalnie spowodowane tym, iż przy stałej długości próbki należy uwzględnić możliwość doorientowywania się krystalitów w polu, podczas gdy utrzymywanie stałego naprężenia pozwala na zminimalizowanie efektów reorientacji, stwarzając tym samym warunki w których mogą ujawnić się zmiany rozkładów orientacji spowodowane wyłącznie zachodzeniem selektywnego topnienia.

Podsumowując można stwierdzić, iż dotychczasowe bezpośrednie badania ilościowe zmian orientacji krystalitów w trakcie topnienia prowadzono wyłącznie w warunkach stałej długości próbki. Uzyskane w tych warunkach wyniki nie pozwalają na jednoznaczne określenie kierunku zmian orientacji krystalitów w miarę postępu topnienia. Zwraca wreszcie uwagę fakt, iż w większości prac analizę zmian orientacji prowadzono tylko w funkcji temperatury, a nie rzeczywistego stopnia krystaliczności.

## 2. Część doświadczalna

### 2.1. Materiał.

Materiałem badanym były zorientowane przez rozciąganie folie polietylenu Hercules 1900 ( $M_w = 3.7 \cdot 10^6$  g/mol). Cząsteczki tego materiału nie tworzą trwałej sieci. Jednakże ze względu na dużą długość cząsteczek, w materiale tym istnieje sieć "fizyczna" utworzona przez splątania łańcuchów i krystality. Wybór materiału o tak dużej masie cząsteczkowej pozwala mieć nadzieję, że czasy relaksacji będą stosunkowo długie.

Próbki formowano we własnym zakresie w taki sposób, aby uzyskiwać materiał o odpowiednich dla zaplanowanych badań rozkładach orientacji krystalitów. Schemat formowania próbek oparto na technologii opracowanej przez Smitha i Lemstrę [11-16]. Został on szczegółowo przedstawiony w pracach [17, 18].

Jako stan wyjściowy do badań wybrano próbki o trzech różnych stopniach rozciągu, wynoszących ok. 6 (próbki A), 14 (próbki B) i 26 (próbki C).

### 2.2. Metodyka eksperymentu.

Jako metodę badań wybrano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego w zakresie szerokokątowym. Stosowano promieniowanie  $\text{CuK}_\alpha$ , filtrowane nikiem. Badania wykonywano w układzie z rejestracją fotograficzną na filmach Gevaert D10 umieszczonych w płaskiej kasecie. Oś próbki (tekstury) była prostopadła do kierunku wiązki pierwotnej promieniowania. Czasy ekspozycji, przy stosowanym kolimatorze o średnicy 0.8 mm oraz

obciążeniu lampy 22 mA i 38 kV wynosiły od 25 do 45 minut.

Eksperymenty polegały na ogrzewaniu próbek i wykonywaniu kolejnych ekspozycji rentgenowskich w stopniowo podwyższonej, ustalonej temperaturze, leżącej w obszarze temperatur topnienia próbki. Po osiągnięciu zadanej temperatury, termostatowano próbkę przed rozpoczęciem ekspozycji przez około 15 min. W każdej temperaturze rejestrowano refleksy od płaszczyzn (110) i (200). Na ogrzewane próbki nakładano więzy mechaniczne. Były one zróżnicowane w kolejnych eksperymentach. W podstawowym schemacie w każdej z grup próbek (A, B i C) badania wykonywano w warunkach stałej długości próbki ( $\lambda = \text{const}$ , próbki  $A_3, B_3, C_3$ ) oraz dwóch różnych stałych sił działających wzdłuż osi próbki ( $F = \text{const}$ ). Siły te dobierano tak, aby jedna z nich powodowała wydłużanie się próbki w miarę postępu topnienia (siła oznaczona jako  $F_2$ , próbki  $A_2, B_2, C_2$ ), a druga - mniejsza ( $F_1$ ) - pozwalała na skurcz próbki w zakresie temperatur topnienia (próbki  $A_1, B_1, C_1$ ). W stosunku do próbek z grupy A schemat ten rozszerzono o eksperyment prowadzony bez więzów, w warunkach skurczu swobodnego ( $F=0$ , próbka  $A_0$ ). Wariant ten nie był możliwy do realizacji w przypadku próbek o większym stopniu rozciągu (B i C), ze względu na znaczny skurcz w trakcie topnienia, uniemożliwiający wykonywanie ekspozycji rentgenowskich.

Konstrukcja wykorzystywanej komory grzewczej została szczegółowo omówiona w oddzielnej pracy [18].

### 2.3 Metodyka obróbki wyników.

Dla każdej temperatury ekspozycji wyznaczano wartości czynników orientacji,  $f_{110}$  i  $f_{200}$ , normalnych do płaszczyzn (110) i (200) oraz

oceniało postępowanie topnienia poprzez wyznaczenie parametrów  $S_{110}$  i  $S_{200}$ , proporcjonalnych do stopnia krystaliczności. Wielkości te są określone przez zależności:

$$f_{hkl} = (3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1)/2 \quad (1)$$

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} W_{hkl}(\alpha)_{T_1} \cdot \cos^2 \alpha \cdot \sin \alpha \, d\alpha}{\int_0^{\pi/2} W_{hkl}(\alpha)_{T_1} \cdot \sin \alpha \, d\alpha} \quad (2)$$

oraz

$$S_{hkl} = \frac{\int_0^{\pi/2} W_{hkl}(\alpha)_{T_1} \cdot \sin \alpha \, d\alpha}{\int_0^{\pi/2} W_{hkl}(\alpha)_{T=T_0} \cdot \sin \alpha \, d\alpha} \quad (3)$$

gdzie  $\alpha$  jest kątem orientacji płaszczyzny (hkl), zawartym między osią rozciągania a normalną do płaszczyzny (hkl),  $W_{hkl}(\alpha)_{T_1}$  jest rozkładem orientacji płaszczyzn (hkl) w aktualnej temperaturze  $T_1$ , zaś  $W_{hkl}(\alpha)_{T_1=T_0}$  oznacza rozkład orientacji płaszczyzn (hkl) w temperaturze wyjściowej (pokojowej)  $T_0$ . Wartość całki w liczniku wzoru (3) jest proporcjonalna do ilości wszystkich płaszczyzn tworzących refleks hkl w aktualnej temperaturze  $T_1$ , a wartość całki w mianowniku - w temperaturze wyjściowej  $T_0$ . Parametr  $S_{hkl}$  będzie tu określany jako parametr krystaliczności.

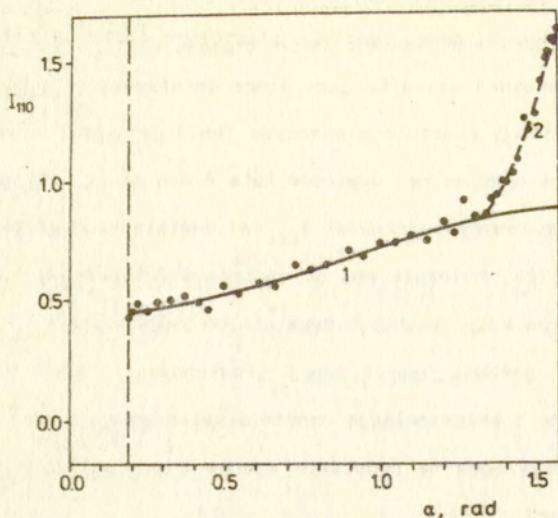
Rozkład  $W_{hkl}(\alpha)$  jest określony przez zależność intensywności promieniowania ugiętego na danej rodzinie płaszczyzn (hkl) od kąta orientacji  $\alpha$ . W zastosowanej metodyce jako miarę intensywności promieniowania ugiętego na danej rodzinie płaszczyzn (hkl) przyjęto intensywność  $I_{hkl}(\alpha)$  o wartości maksymalnej względem kąta  $\theta$  dla danego refleksu hkl.

Metodyka wyznaczania zależności  $I_{hkl}(\alpha)$  została szczegółowo opisana w pracach [18,19]. Polegała ona na radialnym fotometrycznym rentgenogramów, a następnie aproksymacji dyskretnych zależności  $I_{hkl}(\alpha)$  funkcją o założonej postaci analitycznej. Postępowanie takie umożliwia łatwą interpolację i ekstrapolację danych doświadczalnych oraz obliczanie parametrów rozkładów na podstawie wzorów o postaci wyliczonej na drodze analitycznej.

W prowadzonej pracy do aproksymacji doświadczalnych zależności  $I_{hkl}(\alpha)$  zastosowano funkcję daną wzorem:

$$I_{hkl}(\alpha) = I_1 \exp[-A_1^2 \sin^2(\alpha - \alpha_1)] + I_2 \exp[-A_2^2 \sin^2(\alpha - \alpha_2)] \quad (4)$$

gdzie  $I_1, A_1, \alpha_1, I_2, A_2, \alpha_2$  są stałymi parametrami, wyznaczanymi dla każdego zbioru danych eksperymentalnych. Postać zastosowanej funkcji aproksymującej wiąże się z obserwacją, iż w próbkach o mniejszych stopniach rozciągu (próbki A i B) zależność intensywności promieniowania ugiętego  $I_{hkl}$  na płaszczyznach (110) i (200) od kąta orientacji  $\alpha$  może być analizowana jako suma dwóch funkcji - o szerokim i wąskim rozkładzie intensywności. Przykładowy schemat rozłożenia zależności  $I_{hkl}(\alpha)$  na dwie funkcje składowe pokazano na rys.1.



Rys. 1.

Schemat wydzielenia dwóch składowych zależności  $I_{hkl}(\alpha)$  na przykładzie refleksu 110 w próbce z grupy A.

Obserwacja ta wskazuje na występowanie w próbkach o małych stopniach rozciągu krystalitów o dwóch wyraźnie różnych rozkładach orientacji, szerokim ("s") (składowa 1 na rys.1) i wąskim ("w") (składowa 2). Każda z funkcji tworzących sumę (4) aproksymuje dobrze pojedynczą składową rozkładu intensywności. Parametry  $I_1$  i  $I_2$  określają maksymalne wartości rozkładu intensywności obu składowych,  $A_1$  i  $A_2$  - są związane z szerokością połówkową obu składowych rozkładu, zaś  $\alpha_1$  i  $\alpha_2$  są kątami, pod którymi występują maksima rozkładu intensywności obu składowych. W analizowanym przypadku refleksu paratropowego, o dwu nakładających się składowych azymutalnych, mających wspólne maksimum  $\alpha_1 = \alpha_2 = \pi/2$ , wzór (4) upraszcza się do postaci:



$$I_{hkl}(\alpha) = I_1 \exp(-A_1^2 \cos^2 \alpha) + I_2 \exp(-A_2^2 \cos^2 \alpha) \quad (5)$$

Taka metodyka pozwala na wyznaczanie udziału  $u_{n,hkl}$  płaszczyzn (hkl) tworzących n - tą składową rozkładu intensywności w sumarycznej populacji płaszczyzn (hkl). Udziały obu składowych wyrażają się wzorami:

$$u_{1,hkl} = \frac{\int_0^{\pi/2} I_1 \exp(-A_1^2 \cos^2 \alpha) \cdot \sin \alpha \, d\alpha}{\int_0^{\pi/2} I_1 \exp(-A_1^2 \cos^2 \alpha) \cdot \sin \alpha \, d\alpha + \int_0^{\pi/2} I_2 \exp(-A_2^2 \cos^2 \alpha) \cdot \sin \alpha \, d\alpha} \quad (6)$$

$$u_{2,hkl} = 1 - u_{1,hkl} \quad (7)$$

Poszukiwanie optymalnych wartości parametrów występujących w funkcji aproksymującej, a następnie całkowanie prowadzące do wyznaczenia wartości  $f_{hkl}$  i  $S_{hkl}$ , wykonywano przy wykorzystaniu programów napisanych w języku Pascal; do optymalizacji stosowano nieliniową metodę Hooka-Jeevesa [20], zaś do całkowania - metodę Simpsona.

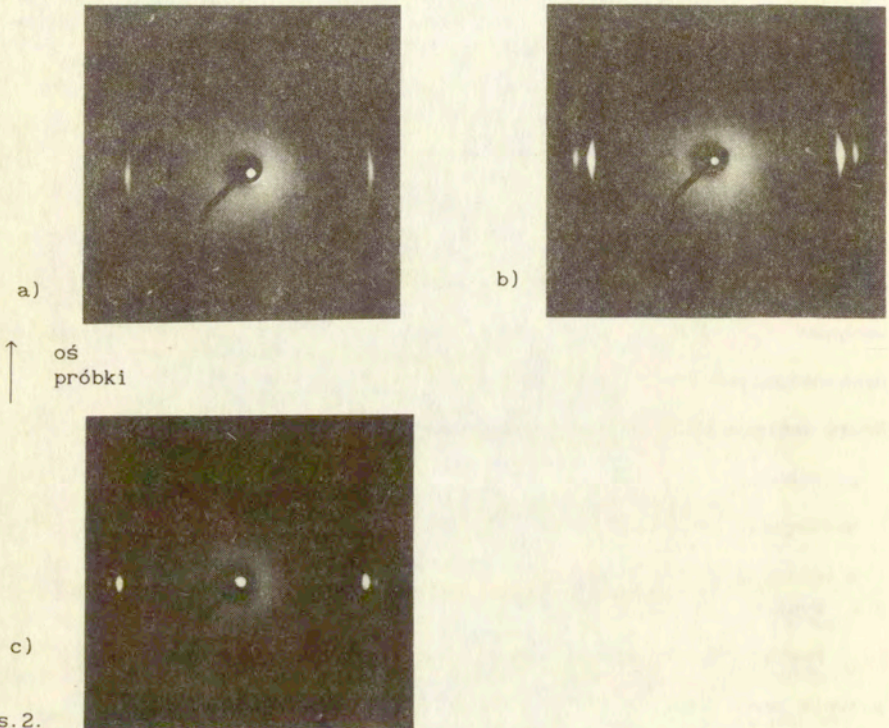
#### 2.4. Wyniki.

Postać zastosowanej funkcji aproksymującej dane doświadczalne pozwala analizować wyniki liczone nie tylko dla globalnych rozkładów orientacji  $I_{hkl}(\alpha)$  lecz również oddzielnie dla każdej składowej azymutalnej tych rozkładów. W trakcie prowadzenia badań stwierdzono, że każdej z wydzielanych azymutalnych składowych rozkładów  $I_{hkl}(\alpha)$  można przypisać określoną interpretację fizyczną (patrz. rozdz. 2.4.2.3).

Uwzględniając to, w obecnej pracy zaprezentowano tylko wyniki liczone oddzielnie dla każdej składowej rozkładów  $I_{hkl}$ .

#### 2.4.1. Stan wyjściowy.

Przykładowe rentgenogramy próbek A, B, C w stanie wyjściowym pokazano na rys.2.



Rys.2.

Typowe rentgenogramy próbek przed rozpoczęciem ogrzewania

- a) próbka A
- b) próbka B
- c) próbka C.

Na rentgenogramach w stanie wyjściowym są widoczne dwa refleksy - a mianowicie 110 pod kątem ugięcia  $2\theta = 21.5^\circ$  i 200 pod kątem  $2\theta = 24.2^\circ$ . Między grupami próbek A, B i C w stanie wyjściowym obserwuje się wyraźną różnicę we względnej zawartości obu wydzielanych składowych rozkładu orientacji oraz wartościach czynników orientacji  $f_{hkl}$  liczonych dla każdej ze składowych. Ilustruje to tab.I, w której podano wartości  $f_{110}$ ,  $f_{200}$ ,  $u_{n,110}$  i  $u_{n,200}$  dla wszystkich badanych próbek. Stosując w badaniach kilka próbek o danym stopniu rozciągu (różne więzy mechaniczne przy danym stopniu rozciągu) stwierdzono, iż wśród próbek o danym stopniu rozciągu (np. A) występuje pewien rozrzut wartości  $f_{hkl}$  i  $u_{n,hkl}$ . Uzupełniające ekspozycje rentgenowskie pozwoliły stwierdzić, iż obraz dyfrakcyjny jest niezależny od kąta obrotu próbki wokół osi rozciągania. Świadczy to o tym, że badana tekstura wykazuje symetrię osiową względem osi rozciągania próbki.

Tab. I.

Wartości czynników orientacji  $f_{110}$  i  $f_{200}$  składowej o szerokim i wąskim rozkładzie orientacji oraz udział płaszczyzn tworzących daną składową w globalnej liczbie płaszczyzn (hkl).  $u_{n,hkl}$ , w próbkach wyjściowych.

Składowa rozkładu	Grupa próbek (rozciąg)	Próbka	$f_{110}$	$u_{n,110}$	$f_{200}$	$u_{n,200}$	
szeroka	A	$A_0$	-0.0500	0.750	-0.0503	0.749	
		$A_1$	-0.1410	0.859	-0.1403	0.858	
		$A_2$	-0.0749	0.735	-0.0755	0.738	
		$A_3$	-0.0883	0.847	-0.0853	0.844	
	B	$B_1$	-0.4602	0.504	-0.4608	0.532	
		$B_2$	-0.4725	0.476	-0.4719	0.439	
		$B_3$	-0.4787	0.400	-0.4781	0.414	
	C	$C_1$	-	0.0	-	0.0	
		$C_2$	-	0.0	-	0.0	
		$C_3$	-	0.0	-	0.0	
	wąska	A	$A_0$	-0.4856	0.250	-0.4859	0.251
			$A_1$	-0.4920	0.141	-0.4921	0.142
			$A_2$	-0.4850	0.265	-0.4858	0.262
			$A_3$	-0.4901	0.153	-0.4880	0.156
		B	$B_1$	-0.4945	0.496	-0.4946	0.468
$B_2$			-0.4937	0.524	-0.4931	0.561	
$B_3$			-0.4972	0.600	-0.4967	0.586	
C		$C_1$	-0.4966	1.0	-0.4962	1.0	
		$C_2$	-0.4959	1.0	-0.4959	1.0	
		$C_3$	-0.4949	1.0	-0.4948	1.0	

Jak widać z tab.I, w próbkach z grupy A i B istnieją krystality tworzące obie składowe rozkłady orientacji; w próbkach A wyraźnie przeważa składowa "s", a w próbkach B - udziały obu składowych są podobne. Natomiast w próbkach C występuje wyłącznie składowa "w".

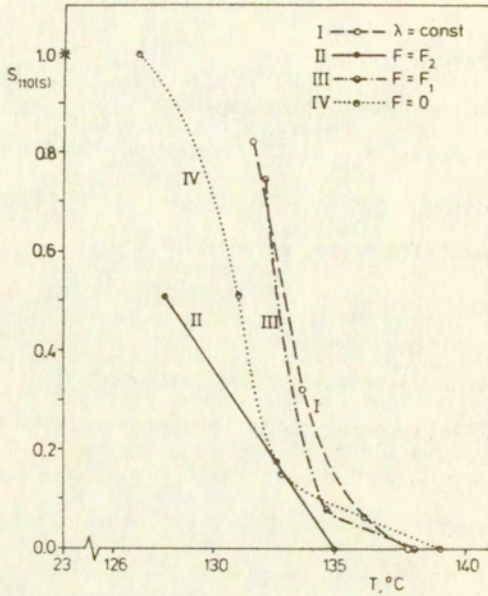
#### 2.4.2. Zmiany w trakcie ogrzewania.

We wszystkich obserwowanych przypadkach nie stwierdzono istotnych różnic między wartościami  $f_{hkl}$  i  $S_{hkl}$  liczonymi dla płaszczyzn (110) i (200). Z tego względu, w przedstawianych dalej wynikach ograniczono się do pokazania zależności dla płaszczyzn (110).

##### 2.4.2.1. Zmiany krystaliczności w funkcji temperatury.

Stwierdzono, że przebieg zmian parametru krystaliczności  $S_{hkl}$  w funkcji temperatury  $T$  jest różny dla każdej ze składowych rozkładów orientacji. W przypadku krystalitów tworzących składową "s", zarówno w próbkach z grupy A jak i B, w miarę wzrostu temperatury następuje ciągły postęp topnienia. Ilustracją tego są pokazane na rys.3 zależności  $S_{hkl}(T)$  dla krystalitów składowej "s" w próbkach z grupy A.

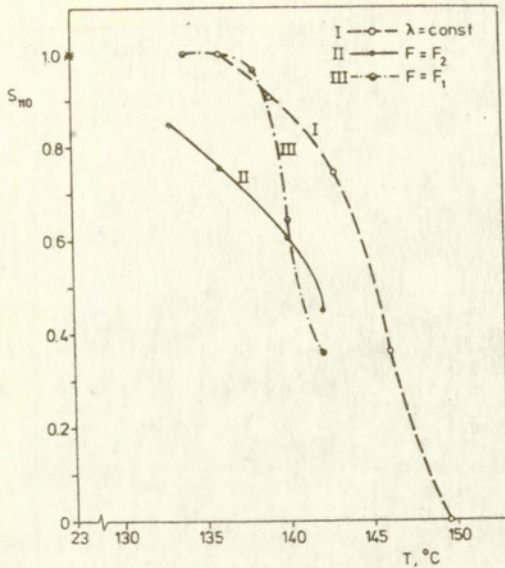
W przypadku składowej "w" przebieg zmian  $S_{110}(T)$  jest bardziej złożony, a ponadto różny w poszczególnych grupach próbek. Tylko w przypadku próbek z grupy C obserwuje się ciągły postęp topnienia w miarę wzrostu temperatury (rys.4).



Rys. 3.

Zmiany parametru krystaliczności  $S_{110}$  dla składowej "s" w trakcie ogrzewania próbek z grupy A.

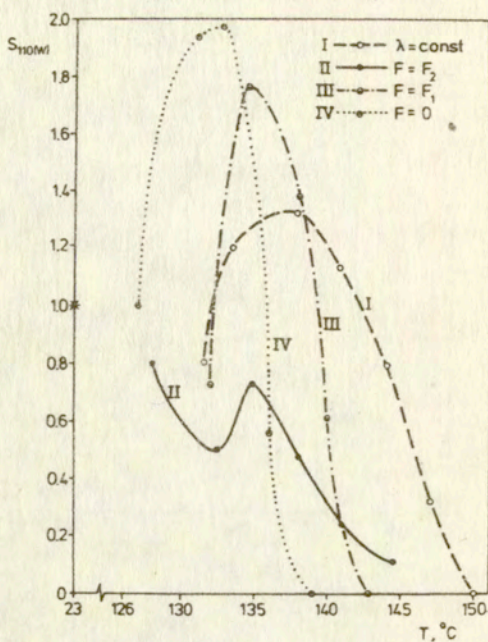
W przypadku składowej "w" w próbkach z grupy A i B, oprócz zakresów temperatur, w których zachodzi topnienie, istnieją także zakresy, w których stopień krystaliczności rośnie. Ilustrują to pokazane na rys.5 zależności  $S_{hkl}(T)$  dla krystalitów składowej "w" w próbkach z grupy A.



Rys. 4.

Zmiany parametru krystaliczności  $S_{110}$  przy ogrzewaniu próbek z grupy C (składowa "w").

Świadczy to o tym, że dla składowej "w" w próbkach z grupy A i B w pewnych zakresach temperatur zachodzi dokrystalizowywanie. Zaobserwowano przy tym, iż dokrystalizowywanie jest najbardziej intensywne w próbkach z grupy A, a więc w materiale o największym udziale krystalitów należących do składowej "s". Dokrystalizowywanie nie zachodzi natomiast w przypadku próbek nie zawierających składowej "s" (grupa C).



Rys. 5.

Zmiany parametru krystaliczności  $S_{110}$  dla składowej "w" w trakcie ogrzewania próbek z grupy A.

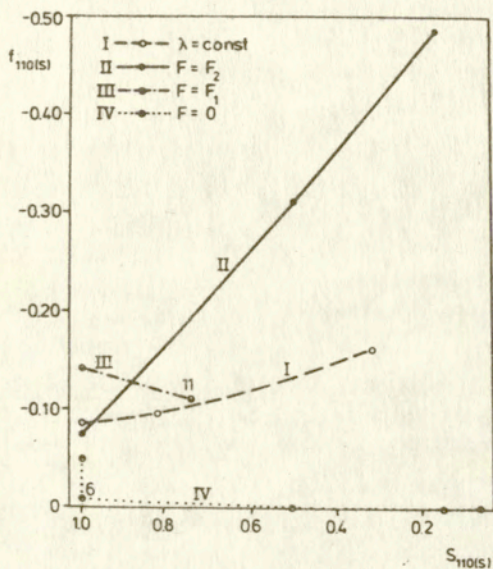
Zwraca ponadto uwagę fakt, iż w zakresie temperatur dokrystalizowania składowej "w" następowało zawsze intensywne topnienie krystalitów tworzących składową "s" (por. rys 3 i 5). Obserwacje te sugerują, że dokrystalizowywanie następuje ze stopionych krystalitów do składowej "s".



2.4.2.2. Zmiany czynnika orientacji w funkcji postępu topnienia.

2.4.2.2.1. Składowa o szerokim rozkładzie orientacji.

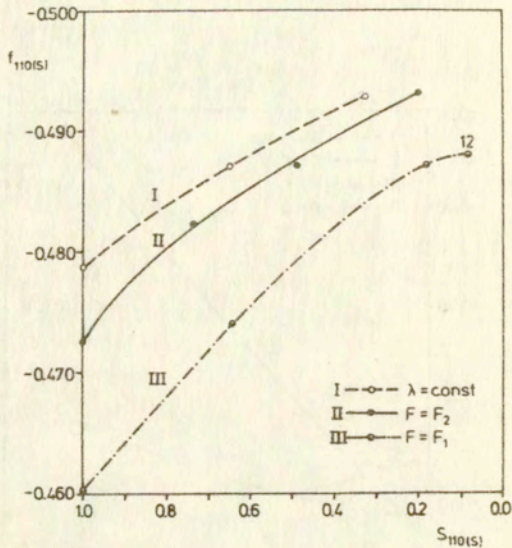
Zachodzące w trakcie topnienia krystalitów tworzących składową "s" zmiany wartości  $f_{110}$  pokazano na rys.6 i 7.



Rys. 6.

Zmiany czynnika orientacji  $f_{110}$  dla składowej "s" w trakcie topnienia próbek z grupy A <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Na tym oraz na następujących rysunkach pokazujących zmiany  $f_{hkl}$  zaznaczono charakterystyczne wartości skurczu omawiane w tekście.



Rys. 7.

Zmiany czynnika orientacji  $f_{110}$  dla składowej "s" w trakcie topnienia próbek z grupy B.

Przebieg zależności widocznych na rys. 6 i 7 jest różny przy poszczególnych wiążach mechanicznych.

- W warunkach  $F = F_2$  i  $\lambda = \text{const}$  następuje w miarę topnienia ciągły wzrost orientacji krystalitów tworzących składową "s", zarówno w próbkach z grupy A jak i B (rys. 6, 7 - krzywe I i II). W warunkach siły rozciągającej, a także przy  $\lambda = \text{const}$ , należy uwzględnić możliwość doorientowywania się krystalitów w polu naprężeń. W związku z tym, obser-

wowany w tych warunkach wzrost orientacji nie pozwala jednoznacznie wnioskować o przewidywanym przez teorię Ziabickiego [1-6] selektywnym topnieniu.

- W przypadku topnienia w warunkach skurczu, a więc przy braku zjawisk doorientowywania się krystalitów, przebieg zmian  $f_{110}$  jest różny w grupie A i B.

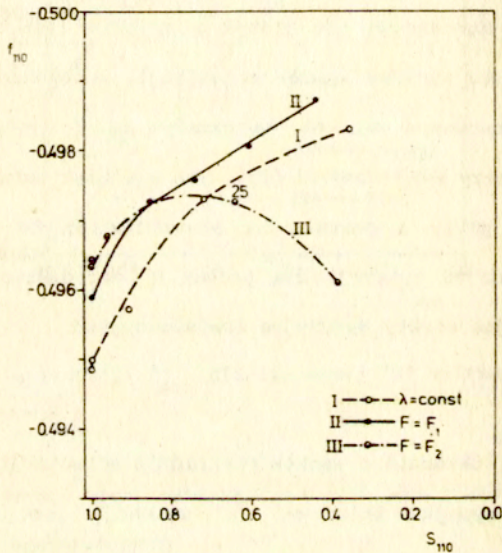
Dla próbki z grupy B topionej w warunkach skurczu ( $F=F_1$ ) obserwuje się w całym zakresie topnienia wzrost orientacji w miarę postępu topnienia (rys.7, krzywa III). Jest to zakres temperatur, w którym skurcz próbki dochodzi do wartości 12 % (p. rys.7). Inna jest natomiast sytuacja w przypadku kurczących się próbek z grupy A (rys.6, krzywe III i IV). Następuje tu wyraźny spadek orientacji, odnotowany już przy najmniejszym obserwowanym skurczu, wynoszącym ok. 6 % przy  $F=0$  (krzywa IV) i ok. 11 % przy  $F=F_1$  (krzywa III). Ten kierunek zmian w warunkach skurczu próbek z grupy A pozwala na stwierdzenie, że w warunkach tych, w odróżnieniu od sytuacji dla próbek B, decydujące znaczenie mają dezorientacyjne efekty dyfuzyjne (relaksacyjne).

#### 2.4.2.2.2. Składowa o wąskim rozkładzie orientacji.

W przypadku składowej "w" sytuacja jest bardziej złożona ze względu na występowanie zarówno zakresów temperatur, w których następuje topnienie, jak i zakresów w których stopień krystaliczności rośnie ze wzrostem temperatury. Zależności  $f_{hkl}(S_{hkl})$  dla tej składowej przeanalizowano oddzielnie w obu tych zakresach.

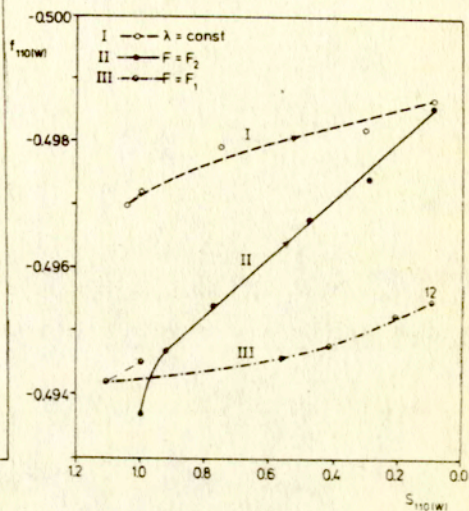
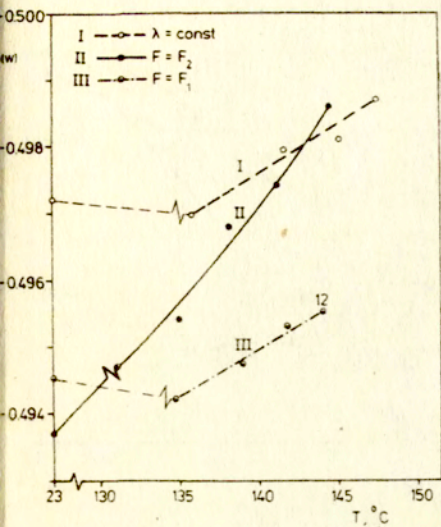
A. Zmiany rozkładów orientacji krystalitów tworzących składową "w" w warunkach topnienia.

Zmiany wartości  $f_{110}$  podczas topnienia składowej "w" w próbkach z grupy C pokazano na rys.8, zaś w próbkach z grupy A i B - linią grubą na rys. 9 - 11. W przypadku próbek z grupy A i B, dla lepszej czytelności pokazano zmiany wartości  $f_{110}$  nie tylko w funkcji stopnia krystaliczności, ale i temperatury.



Rys. 8.

Zmiany czynnika orientacji  $f_{110}$  w trakcie topnienia próbek z grupy C (składowa "w").



a)

b)

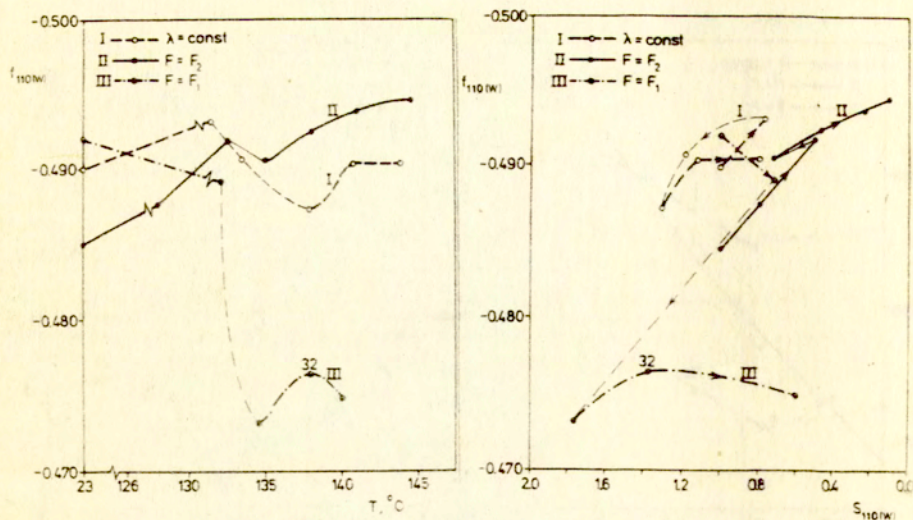
Rys. 9.

Zmiany czynnika orientacji  $f_{110}$  dla składowej "w" w próbkach z grupy B

a) w funkcji temperatury,

b) w funkcji parametru krystaliczności  $S_{110}$  składowej "w" (strzałkami zaznaczono kierunek wzrostu temperatury).

Linie grube - zmiany w warunkach topnienia, linie cienkie - w warunkach dokrystalizowywania.



a.)

b.)

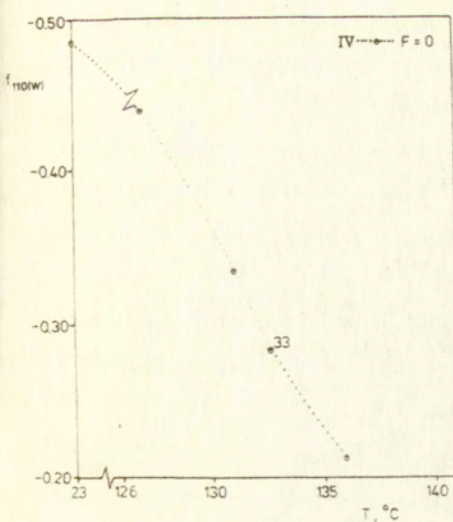
Rys. 10.

Zmiany czynnika orientacji  $f_{110}$  dla składowej "w" w próbkach z grupy A topionych w warunkach  $\lambda = \text{const}$ ,  $F = F_2$  i  $F = F_1$

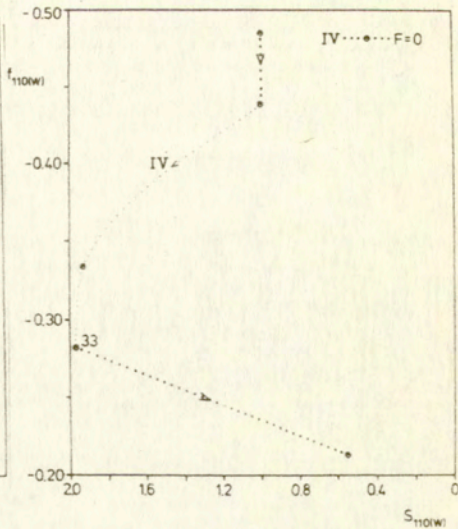
a) w funkcji temperatury,

b) w funkcji parametru krystaliczności  $S_{110}$  składowej "w" (strzałkami zaznaczono kierunek wzrostu temperatury).

Linie grube - zmiany w warunkach topnienia, linie cienkie - w warunkach dokrystalizowywania.



a)



b)

Rys. 11.

Zmiany czynnika orientacji  $f_{110}$  dla składowej "w" w próbce z grupy A topionej w warunkach  $F=0$

a) w funkcji temperatury,

b) w funkcji parametru krystaliczności  $S_{110}$  składowej "w" (strzałkami zaznaczono kierunek wzrostu temperatury).

Linie grube - zmiany w warunkach topnienia, linie cienkie - w warunkach dokrystalizowywania.

Widoczne na rys.8 - 11 zmiany czynnika orientacji  $f_{110}$  dla składowej "w" w zakresach topnienia przebiegają różnie przy poszczególnych więzach mechanicznych. W trakcie topnienia w warunkach siły rozciągającej  $F_2$  (rys.8 - 10, krzywa II), a także w warunkach  $\lambda = \text{const}$  (rys.8 - 10, krzywa I), a więc przy relatywnie dużych naprężeniach, sprzyjających doorientowywaniu się krystalitów, następuje wzrost orientacji w miarę postępu topnienia.

Zmiany wartości  $f_{110}$  w przypadku topnienia próbek kurczących się (rys.8 - 11, krzywe III i IV), mają na ogół bardziej złożony przebieg; można tu wyróżnić trzy charakterystyczne zakresy zmian orientacji w trakcie topnienia:

- a) brak lub nieznaczny postęp topnienia - następuje tu spadek orientacji. Zakres ten jest najlepiej widoczny dla próbki z grupy A (rys.10b i 11b, krzywe III i IV);
- b) "średni" postęp topnienia i skurczu - orientacja rośnie w miarę zachodzenia topnienia. Ten kierunek zmian występuje w warunkach skurczu dochodzącego do ok.30%; ta graniczna wartość skurczu wynosi 32% dla próbki z grupy A topionej przy  $F=F_1$  (rys.10a i b, krzywa III) i 25% dla próbki z grupy C topionej przy  $F=F_1$  (rys.8, krzywa III). W przypadku próbki typu A przy  $F=0$  nie obserwowano wzrostu orientacji w miarę postępu topnienia, przy czym topnienie w tych warunkach zachodzi dopiero powyżej skurczu 33% (rys.11a i b). W przypadku próbek z grupy B wzrost orientacji następuje do wartości skurczu ok.12% (rys.9a i b, krzywa III), przy czym jest to maksymalna wartość skurczu dla tej próbki; być może również i w tym wypadku wzrost orientacji występowałby aż do wartości skurczu ok.30%;



c) "duży" postęp topnienia i skurczu przekraczającego 25% (grupa C, rys.8 - krzywa III) oraz 32 i 33% (grupa A, rys.10 i 11 - krzywe III i IV) - zachodzi ponowny spadek orientacji w miarę postępu topnienia. Tego etapu zmiana nie obserwowano dla kurczącej się próbki z grupy B, jednakże maksymalny skurcz nie przekraczał tutaj wartości 12%; być może przy większym skurczu również i w tym przypadku zachodziłaby dezorientacja krystalitów.

B. Zmiany rozkładów orientacji krystalitów w warunkach dokrystalizowania.

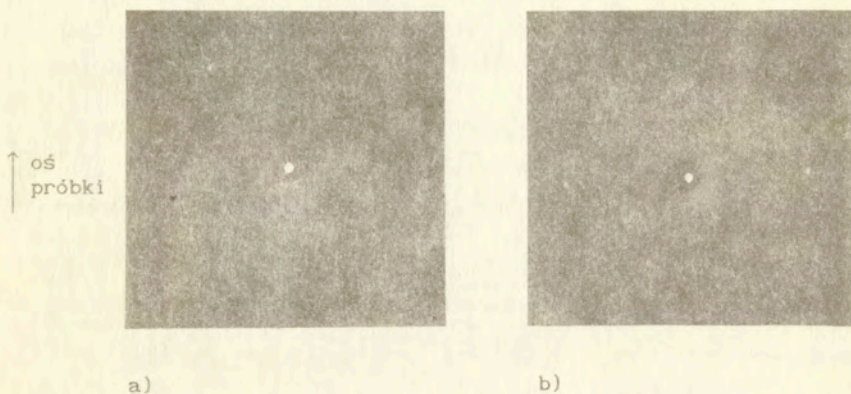
Analizując zmiany  $f_{110}$  w zakresach temperatur, w których zachodzi dokrystalizowanie (rys.9 - 11, linie cienkie), widać, że niezależnie od warunków mechanicznych, w miarę postępu krystalizacji zawsze następuje spadek orientacji krystalitów tworzących składową "w".

2.4.2.3. Fazy powstające w rezultacie topnienia.

Pojawia się interesujący problem dotyczący interpretacji obu wydzielanych składowych rozkładów orientacji krystalitów. Wyjaśnienie jego wiąże się z przedstawioną w tym rozdziale analizą faz powstających w rezultacie topnienia.

Stwierdzono, iż powstawanie typowej struktury amorficznej w wyniku topnienia kryształów rombów może być realizowane dwiema drogami. Jedną z nich - to bezpośrednio utworzenie tej fazy z topiących się kryształów rombów, co uwidacznia się na rentgenogramach w postaci tzw. amorficznego halo. Drugą - to droga pośrednia, w której kryształy rombów przekształcają się najpierw w fazę "pośrednią", a z tej dopiero

przy dalszym ogrzewaniu tworzy się typowa faza amorficzna. Faza "pośrednia" ujawnia się na rentgenogramach w postaci dodatkowego refleksu, o profilu wskazującym na jej uporządkowany charakter (rys. 12).



Rys. 12.

Rentgenogram próbki z grupy B w warunkach  $\lambda = \text{const}$

- a)  $147.4^{\circ}\text{C}$  - widoczne refleksy 110 i 200 fazy rombowej oraz refleks fazy "średniej", nieistniejący w temperaturze pokojowej,
- b)  $149.5^{\circ}\text{C}$  - widoczny tylko refleks fazy "średniej".

Pojawianie się tego refleksu jest opisywane w szeregu prac dotyczących topnienia i krystalizacji polietylenu [21-27]. Przeprowadzone badania [24,28] pozwalają stwierdzić, iż pochodzi on od płaszczyzn (100) fazy o strukturze heksagonalnej. Dane zawarte w literaturze świadczą o tym, że faza ta odznacza się stosunkowo dużym zdefektowaniem i małą gęstością upakowania. Z tego względu przypomina ona bardziej fazę ciekłokrystaliczną niż typowo krystaliczną i dlatego bywa często określana jako faza pseudoheksagonalna.

Przemianę kryształów rombówych w kryształy heksagonalne obserwowano w trakcie krystalizacji i topnienia polietylenu prowadzonych w szczególnych warunkach [21-26]. Według Ungara i Kellera [25] ujawnianie się w tych warunkach przemiany kryształów rombówych w kryształy heksagonalne jest spowodowane bądź przez wzrost temperatury przemiany kryształów rombówych w fazę amorficzną ( $T_{r-a}$ ) wskutek obniżenia entropii przemiany kryształów rombówych w fazę amorficzną ( $\Delta S_{r-a}$ ), bądź przez obniżenie temperatury przemiany kryształów rombówych w kryształy heksagonalne ( $T_{r-h}$ ) wskutek obniżenia wartości entalpii tego procesu. Obniżenie wartości  $\Delta S_{r-a}$  wynika z istnienia silnych ograniczeń w przyjmowaniu przez cząsteczkę konformacji skłębionej, charakterystycznej dla fazy amorficznej [22,27]. Dla materiału o bardzo dużej masie cząsteczkowej fazę heksagonalną stwierdzano w trakcie topnienia zorientowanych próbek utrzymywanych w warunkach stałej długości [22,26]. W tym przypadku ograniczenia w przyjmowaniu przez cząsteczkę konformacji skłębionej są rezultatem orientacji splątanych łańcuchów. Zdaniem Smooka i Penningsa [22], w tej sytuacji, przemiany kryształów rombówych w kryształy heksagonalne można, oczekiwać w warunkach, gdy łańcuchy między splątaniem są całkowicie wyprostowane i istnieją bariery nie pozwalające na ich skłębianie się. Warto jeszcze zwrócić uwagę na wyniki badań Basseta i wsp. [24] oraz Yasuniwy i Takemury [29], analizujących morfologię kryształów polietylenu w warunkach krystalizacji pod zwiększonym ciśnieniem. Stwierdzają oni, że powstające z fazy amorficznej kryształy heksagonalne przekształcają się bezpośrednio w kryształy rombowe o wyprostowanych łańcuchach.

W prowadzonych badaniach własnych stwierdzono, iż sposób powstawania fazy amorficznej jest uzależniony zarówno od wyjściowego rozkładu

orientacji krystalitów (próbki z grupy A, B i C), jak i naprężenia przyłożonego w trakcie ogrzewania. W przypadku topnienia próbek z grupy C przy wszystkich zastosowanych rodzajach więzów, jak również próbek z grupy A w warunkach skurczu swobodnego, obserwowano tylko jeden mechanizm topnienia. Dla próbek z grupy C było to topnienie z przejściową fazą heksagonalną, zaś w próbkach typu A kurczących się swobodnie - bezpośrednie powstawanie fazy amorficznej z kryształów rombów. Tak więc, w przypadkach tych następował ciągły wzrost zawartości fazy amorficznej powstającej bezpośrednio z kryształów rombów bądź z kryształów heksagonalnych.

W przypadku topnienia próbek z grupy A i B pod naprężeniem stwierdzono współistnienie obu mechanizmów topnienia. Na rys. 13 pokazano przykładowe - jakościowo typowe dla sytuacji współwystępowania obu mechanizmów topnienia - zmiany zawartości fazy amorficznej i heksagonalnej w funkcji temperatury. Jako miarę zawartości fazy amorficznej,  $\kappa_a$ , i heksagonalnej,  $\kappa_H$ , przyjęto wartość ilorazów:

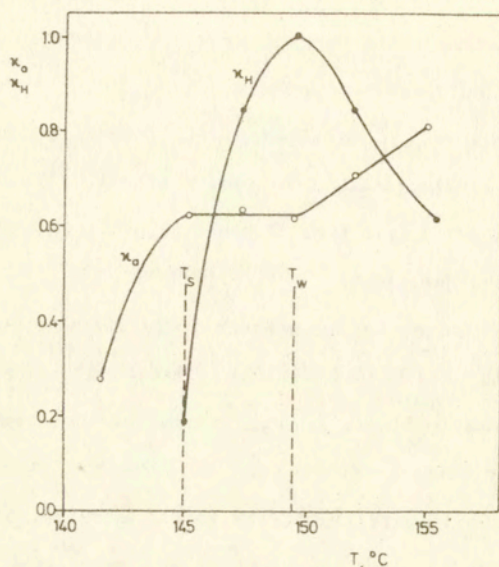
$$\kappa_a = \frac{\int_0^{\pi/2} I_a(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha}{\int_0^{\pi/2} I_{a(\max)}(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha} \quad (8)$$

$$\kappa_H = \frac{\int_0^{\pi/2} I_H(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha}{\int_0^{\pi/2} I_{H(\max)}(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha} \quad (9)$$

gdzie  $I_a(\alpha)$  i  $I_H(\alpha)$  oznaczają intensywność promieniowania rozproszonego na obszarach amorficznych i na płaszczyźnie (100) fazy heksagonalnej w aktualnej temperaturze ekspozycji, zaś  $I_{a(max)}(\alpha)$  i  $I_{H(max)}(\alpha)$  - odpowiednie intensywności w temperaturach występowania maksimum intensywności promieniowania rozproszonego na obszarach amorficznych i na płaszczyźnie (100) fazy heksagonalnej.

Zależności pokazane na rys.13 wskazują, iż jeszcze przed pojawieniem się refleksu fazy heksagonalnej następuje wzrost intensywności amorficznego halo, co świadczy o tym, iż część krystalitów przekształca się bezpośrednio w fazę amorficzną.

Należy tu zwrócić uwagę, że temperatura końca wzrostu zawartości fazy amorficznej powstającej bezpośrednio z kryształów rombów zbiega się z temperaturą końca topnienia krystalitów tworzących składową o szerokim rozkładzie orientacji. Powyżej tej temperatury istnieje zakres, w którym topią się wyłącznie krystality należące do składowej o wąskim rozkładzie orientacji, czemu towarzyszy wzrost zawartości fazy heksagonalnej przy jednoczesnym stałym poziomie amorficznego halo. Maksimum zawartości fazy heksagonalnej przypada na temperaturę zaniku składowej o wąskim rozkładzie orientacji.



Rys. 13.

Zmiany zawartości fazy amorficznej ( $\kappa_a$ ) oraz heksagonalnej ( $\kappa_H$ ) w trakcie ogrzewania próbki  $B_3$  ( $\lambda = \text{const}$ ). Liniami przerywanymi zaznaczono temperaturę zaniku kryształów rombów tworzących składową o szerokim ( $T_s$ ) i wąskim ( $T_w$ ) rozkładzie orientacji.

Ponowny wzrost zawartości fazy amorficznej obserwuje się w zakresie temperatur, w którym zmniejsza się intensywność refleksu fazy heksagonalnej. Wyniki te wskazują, iż bezpośrednio przemianie fazy rombowej w fazę amorficzną podlegają wyłącznie kryształy stanowiące składową "s", zaś przemianie w pośrednią fazę heksagonalną - kryształy należące do składowej "w".

### 3. Dyskusja i podsumowanie wyników

Uzyskane wyniki wskazują na istnienie w stanie wyjściowym, tj. przed rozpoczęciem ogrzewania, dwóch składowych rozkładów orientacji płaszczyzn (110) i (200) - o szerokim (składowa "s") i wąskim (składowa "w") rozkładzie orientacji. W próbkach o mniejszych stopniach rozciągu stwierdzono współwystępowanie obu składowych (próbki A i B), zaś w próbkach o największym zastosowanym stopniu rozciągu (próbki z grupy C), obserwuje się już wyłącznie składową o wąskim rozkładzie orientacji.

Wyniki badań topnienia wskazują, iż każda ze składowych ma określoną interpretację fizyczną. Kryształy rombów składowej "w" topią się przechodząc przez pośrednią fazę o charakterze pseudokrystalicznym. Sugeruje to istnienie więzów nałożonych na konformację cząsteczek, utrudniających bezpośrednio przejście w fazę amorficzną. Można przypuszczać, że więzy te są rezultatem naprężenia łańcuchów przy jednoczesnym efektywnym ich splątaniu. Splątania łańcuchów sprzyjają ich naprężaniu się w trakcie rozciągania. Kryształy tego typu obserwowano niezależnie od stopnia rozciągu próbek. W przypadku kryształów tworzących składową "s" następuje bezpośrednio przejście w fazę amorficzną, świadczące o braku efektywnych więzów nałożonych na konformację cząsteczek. Wydaje się więc, że kryształy stanowiące składową "s" powstają z łańcuchów nie tworzących efektywnej sieci, a w konsekwencji nienaprężonych.

Stwierdzono, że składowa "s" zanika przy ogrzewaniu w niższych temperaturach niż składowa "w". Mniejsza stabilność termiczna kryształów tworzących składową "s" jest zrozumiała na gruncie przedstawionej wyżej interpretacji.

Odpowiedź na pytanie o przewidywane przez teorię Ziabickiego zwięźanie się rozkładów orientacji krystalitów wskutek zachodzenia selektywnego topnienia przynoszą przede wszystkim wyniki uzyskane w warunkach skurczu próbek. W warunkach skurczu nie zachodzą bowiem zjawiska doorientowywania się krystalitów, które mogłyby również powodować zwięźanie się rozkładów orientacji. Wyniki uzyskane w tych warunkach są różne dla każdej ze składowych rozkładów orientacji. W przypadku składowej o wąskim rozkładzie orientacji występują trzy charakterystyczne zakresy topnienia. Zwięźanie się rozkładów orientacji następowało w zakresie "średniego" postępu topnienia, przy którym skurcz nie przekraczał ok. 30%, zaś poszerzanie - przy "dużym" postępie topnienia (skurcz powyżej ok. 30%), a także przy braku lub bardzo nieznacznym postępie topnienia. Wydaje się, iż prawdopodobnym mechanizmem wzrostu orientacji krystalitów w czasie topnienia próbek kurczących się może być przewidywane przez teorię Ziabickiego selektywne topnienie. Naprężone łańcuchy składowej o wąskim rozkładzie orientacji spełniają warunki zakładane przez teorię Ziabickiego, niezbędne do wystąpienia efektów selektywnego topnienia. Istnienie zakresów temperatury, w których następuje spadek orientacji w czasie topnienia próbek kurczących się sugeruje, że drugim mechanizmem zmian rozkładów orientacji w trakcie topnienia w tych warunkach są zjawiska dyfuzyjne (relaksacyjne). Efekty dyfuzyjne dominują w warunkach dużego postępu topnienia, a więc i skurczu próbek (powyżej ok. 30%), co jest rezultatem ich



dużej intensywności, a także przy braku topnienia i nieznacznym jego postępie, co jest konsekwencją braku lub bardzo jeszcze słabych efektów selektywnego topnienia. Inna jest sytuacja w przypadku krystalitów tworzących składową o szerokim rozkładzie orientacji. Na gruncie przedstawionej interpretacji tej składowej, można spodziewać się tu braku zjawisk selektywnego topnienia, prowadzących do zwięzania się rozkładów orientacji krystalitów. Sytuację taką obserwowano rzeczywiście tylko w przypadku próbek A, dla których w warunkach skurczu następował wyłącznie spadek orientacji krystalitów składowej "s" w miarę postępu topnienia. Natomiast w przypadku próbek z grupy B obserwowano wzrost orientacji krystalitów składowej "s" w trakcie topnienia próbek kurczących się, co może być spowodowane zachodzeniem selektywnego topnienia. Uzyskane na tym etapie wyniki nie pozwalają ustosunkować się do obserwowanych różnic w zachowaniu się składowej "s" w kurczących się próbkach A i B. Być może różnice te wiążą się ze zróżnicowaną w obu grupach próbek zawartością współlistniejących krystalitów składowej "w".

Wydaje się, że ocenę zmian rozkładów orientacji krystalitów składowej "s" należy oprzeć na zależnościach uzyskanych dla próbek z grupy A. Wynika to z faktu, iż próbki z grupy B zawierają relatywnie dużo współlistniejących kryształów składowej "w" (ok. 47 - 60%), co może być przyczyną specyficznego zachowania się kryształów składowej "s" w tych próbkach. W próbkach z grupy A zawartość krystalitów tworzących składową "w" jest stosunkowo mała (ok. 14 - 26%). Można przypuszczać, że w hipotetycznym przypadku występowania wyłącznie składowej "s", również, podobnie jak dla próbek A, nie wystąpią efekty selektywnego topnienia.

Natomiast jakościowo podobny jest przebieg zmian orientacji w trakcie topnienia każdej ze składowych rozkładów orientacji w warunkach stałej siły rozciągającej próbkę oraz stałej długości preparatu. W warunkach tych orientacja zawsze rośnie w miarę postępu topnienia, co może być spowodowane nie tylko zjawiskami selektywnego topnienia, ale również doorientowaniem się krystalitów w polu mechanicznym.

Pozostaje jeszcze interpretacja zmian zachodzących dla składowej o wąskim rozkładzie orientacji w zakresach temperatur, w których następował wzrost stopnia krystaliczności. Uzyskane wyniki wskazują, że obserwowany w pewnych zakresach temperatur wzrost zawartości krystalitów składowej "w" jest rezultatem rekrytalizacji w tej postaci stopionych w niższych temperaturach krystalitów składowej "s". Podłożem dla tej rekrytalizacji są stabilniejsze kryształy składowej "w". Jest niewykluczone, że rekrytalizacja ta zachodzi według mechanizmu epitaksjalnego.

Stwierdzono, że we wszystkich przypadkach zachodzenia dodatkowej krystalizacji następuje poszerzenie się rozkładów orientacji krystalitów tworzących składową "w" w miarę postępu krystalizacji. Mechanizm tych zmian pozostaje na razie w sferze hipotez [18] i jego wyjaśnienie wymaga dalszych badań.

Reasumując można stwierdzić, iż przewidywane przez teorię zwięzanie się rozkładów orientacji krystalitów wskutek selektywnego topnienia uwidacznia się dla krystalitów utworzonych z efektywnie naprężonych i splecionych łańcuchów. Są to kryształy, których rozkład orientacji jest stosunkowo wąski (składowa "w"). Można stwierdzić, iż w przypadku krystalitów utworzonych z nienaprężonych łańcuchów (składowa "s") nie obserwuje się selektywnego topnienia. Wniosek taki nasuwa się na pods-

tawie wyników dla próbek z grupy A; w próbkach tych oprócz kryształów składowej "s" występuje niewielka ilość kryształów składowej "w" (ok. 14 - 26%). Brak efektów selektywnego topnienia kryształów składowej "s" wydaje się zrozumiały w świetle przytoczonej wyżej interpretacji.

#### LITERATURA

1. Ziabicki A., Jarecki L., Coll. Polym. Sci., 256, 332, (1978).
2. Ziabicki A., Wasiaak A., Chemia Stosowana, XXV, 147, (1981).
3. Ziabicki A., Jarecki L., Prace IPPT, 1/1982.
4. Ziabicki A., Prace IPPT, 60/1977.
5. Ziabicki A., J. Chem. Phys., 85, 3042, (1986).
6. Ziabicki A., J. Chem. Phys., 66, 1638, (1977).
7. Cesari M., Perego G., Zazetta A., Gargani L., Makromol. Chem., 180, 1143, (1980).
8. Krigbaum W.R., Roe R.-J., J. Polym. Sci., A-2, 4391, (1964).
9. Wasiaak A., Coll. Polym. Sci., 259, 135, (1981).
10. Hashimoto T., Saijio K., Kość M., Kawai H., Wasiaak A., Ziabicki A., Macromolecules, 18, 472, (1985).
11. Smith P., Lemstra P.J., Pijpers J.P.L., Kiel A.M., Coll. Polym. Sci., 259, 1070, (1981).
12. Smith P., Lemstra P.J., J. Mater. Sci., 15, 505, (1980).
13. Smith P., Lemstra P.J., Kalb B., Pennings A.J., Polymer Bull., 1, 733, (1979).
14. Smith P., Lemstra P.J., Makromol. Chem., 180, 2983, (1979).
15. Smith P., Lemstra P.J., Coll. Polym. Sci., 258, 891, (1980).
16. Smith P., Lemstra P.J., Booiij H.C., J. Polym. Sci., Polym. Phys.

Ed., 19, 877, (1981).

17. Sajkiewicz P., Polimery - tworzywa wielkocząsteczkowe, 6, 220, (1988).
18. Sajkiewicz P., Prace IPPT, 12/1989.
19. Sajkiewicz P., Wasiaak A., J. Appl. Cryst. (1990) - w druku.
20. Bazaraa M.S., Shetty C.M., "Nonlinear Programming Theory and Algorithms", J. Wiley and Sons, New York, 1979.
21. Clough S.B., J. Appl. Polym. Sci., 15, 2141, (1971).
22. Smook J., Pennings A.J., Coll. Polym. Sci., 262, 712, (1984).
23. Yasuniwa M., Enoshita R., Takemura T., Jpn. J. Appl. Phys., 15, 1421, (1976).
24. Basset D.C., Block S., Piermarini G., J. Appl. Phys., 45, 4146, (1974).
25. Ungar G., Keller A., Polymer, 21, 1273, (1980).
26. Pennings A.J., Zwijnenburg A., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 17, 1011, (1979).
27. Asahi T., J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 22, 175, (1984).
28. Yamamoto T., Miyaji H., Asai K., J. Appl. Phys., 16, 1891, (1977).
29. Yasuniwa M., Takemura T., Polymer, 15, 661, (1974).