



**SZKOŁA DOKTORSKA
BioMedChem**

Uniwersytetu Łódzkiego
i Instytutów Polskiej
Akademii Nauk w Łodzi



Cezary

Makarewicz

Praca doktorska:

**Mikromechanizmy deformacji
polimerów częściowo krystalicznych
przy niewielkich odkształceniach**

Doctoral thesis:

**Micromechanisms of deformation of
semicrystalline polymers at small strains**

- Promotor/Supervisor
Dr hab. Artur Różański, prof. CBMiM
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi
- Promotor pomocniczy/Assistant Supervisor
Dr inż. Marta Safandowska
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych
Polskiej Akademii Nauk w Łodzi

Łódź, 2024

Składam serdeczne podziękowania
dr hab. Arturowi Róžańskiemu
oraz dr inż. Marcie Safandowskiej
za nieocenione wsparcie podczas
realizacji pracy doktorskiej.

Niniejszą rozprawę doktorską
dedykuję zmarłemu 06.01.2024 r.
dr hab. Stanisławowi Zajchowskiemu,
który jako promotor mojej pracy
inżynierskiej i magisterskiej zainspirował
mnie do podjęcia prac nad doktoratem.

Spis treści

Przedmowa.....	5
Streszczenie w języku polskim.....	6
Streszczenie w języku angielskim	8
1. Wstęp	11
1.1. Polimery częściowo krystaliczne i ich struktura	11
1.2. Deformacja plastyczna polimerów częściowo krystalicznych	12
1.3. Zjawisko kawitacji. Charakterystyka i metody badawcze	14
2. Cel Pracy	17
3. Opis badań	18
3.1. Część doświadczalna	18
3.1.1. Materiały i przygotowanie próbek	18
3.1.2. Metodyka badań	19
3.2. Wyniki badań i ich omówienie	23
3.2.1. Adaptacja i wykorzystanie spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) do śledzenia procesu deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych na przykładzie polietylenu wysokiej gęstości.....	23
3.2.2. Wpływ mikrostruktury polipropylenu na przebieg procesu jego plastycznej deformacji	30
3.2.3. Wpływ temperatury i szybkości odkształcenia na mikromechanizmy deformacji plastycznej polietylenów.....	37
4. Wnioski.....	44
5. Bibliografia	47
6. Dorobek naukowy	51
7. Oświadczenia współautorów i załączone publikacje.....	53

Przedmowa

Rozprawa doktorska pt. „Mikromechanizmy deformacji polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach” składa się z cyklu trzech oryginalnych publikacji. Autoreferat, który jest komentarzem do załączonych publikacji naukowych, rozpoczyna streszczenia w języku polskim i angielskim. W części wstępnej autoreferatu zwięźle omówiono podstawowe zagadnienia związane z podjętą tematyką badawczą oraz stan wiedzy w dziedzinie, której dotyczy niniejsza rozprawa. W części drugiej opisano metody badawcze wykorzystane podczas realizacji rozprawy oraz omówiono wyniki przeprowadzonych badań. Na trzecią, ostatnią część autoreferatu składają się kopie trzech publikacji w języku angielskim, a także oświadczenia współautorów informujące o ich wkładzie w realizowane badania.

Cykl publikacji szczegółowo opisuje realizację zadań badawczych związanych z adaptacją spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) w sposób umożliwiający analizę zmian strukturalnych polimerów częściowo krystalicznych indukowanych odkształcaniem, a następnie wykorzystanie techniki PALS m.in. w badaniach ewolucji rozkładu wielkości porów swobodnej objętości oraz inicjacji/intensywności zjawiska kawitacji podczas deformacji plastycznej polimerów o zróżnicowanych właściwościach i mikrostrukturze w szerokim zakresie temperatur oraz szybkości odkształcania.

W zakres pracy doktorskiej wchodzi następujące publikacje naukowe:

- D1. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene*, *Macromolecules* 2021, 54, 20, 9649-9662.
- D2. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, *Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076.
- D3. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Różański, *Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, *Polymers* 2024, 16 (3), 420.

Badania wykonano w ramach projektu pt. „Zrozumienie roli fazy amorficznej w wybranych właściwościach polimerów krystalizujących” finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki na podstawie decyzji nr DEC- 2018/30/E/ST8/00364.

Streszczenie w języku polskim

Unikatowe właściwości fizyczne i mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych są pochodną ich równie unikatowej struktury. Podczas zestalania większości takich materiałów dochodzi bowiem do formowania kryształów lamelarnych, przedzielonych warstwami amorficznymi. Niejednorodność strukturalna fazy amorficznej oraz względnie niewielka liczba technik eksperymentalnych pozwalających na bezpośrednią analizę obszarów nieuporządkowanych istotnie ograniczają możliwości poznawcze dotyczące roli tego komponentu we właściwościach polimerów częściowo krystalicznych. Jednocześnie udział fazy amorficznej, wynoszący zazwyczaj od 10 do blisko 100% wag. sprawia, że wpływ tego komponentu na właściwości czy też proces odkształcania polimerów krystalizujących nie może być marginalizowany. Rozprawa doktorska podejmuje problematykę mikromechanizmów aktywowanych podczas deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach, ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w obszarze komponentu amorficznego.

W niniejszej pracy, po raz pierwszy w analizie deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych wykorzystano spektroskopię czasów życia anihilujących pozytonów (PALS). W trakcie realizacji pracy przeprowadzono adaptację techniki PALS w sposób umożliwiający prowadzenie analiz zmian strukturalnych komponentu krystalicznego oraz amorficznego indukowanych odkształcaniem. Badania przebiegu deformacji plastycznej polietylenu wysokiej (HDPE) i niskiej (LDPE) gęstości oraz polipropylenu (PP), ze względu na relatywnie długi czas niezbędny do wykonania pojedynczego pomiaru PALS, przeprowadzono w sposób „pseudo in situ”, stosując uchwyty umożliwiające zachowanie stanu naprężenia w próbkach po deformacji. Warunki mocowania próbek w zaprojektowanych uchwytach zostały zoptymalizowane. Odpowiedź mechaniczną próbek polimerowych analizowano w zakresie lokalnych odkształceń (LS) 0-0.25 (HDPE/LDPE) oraz 0-0.20 (PP). Badania z wykorzystaniem techniki PALS oraz niskokątowej dyfrakcji rentgenowskiej (SAXS) dla próbek HDPE i PP pozwoliły wykazać, że początkowa ewolucja rozmiaru porów swobodnej objętości jest powodowana głównie zmianą grubości warstw amorficznych. Znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości dostarczyły dowodów, że w analizowanym zakresie LS średnia gęstość „upakowania” obszarów amorficznych ulega zwiększeniu. To z kolei oznaczało, że średnia wielkość porów zlokalizowanych w obszarach nieuporządkowanych (średni czas życia ortopozytu, τ_3) w badanym zakresie LS ulega zmniejszeniu w porównaniu z próbką niedeformowaną, nawet po zainicjowaniu zjawiska kawitacji (proces powstawania nano-/mikrodziur w materiale). Efekt ten związany był z silnie anizotropowym, elipsoidalnym kształtem porów kawitacyjnych w

momencie ich inicjowania-poprzez komplementarne użycie techniki PALS i SAXS możliwe było wyznaczenie współczynnika kształtu porów kawitacyjnych dla wybranych wartości LS. Udowodniono również, że wzrost dyspersji czasu życia orto-pozytu (σ_3) powodowany jest wyraźnym zmniejszeniem rozmiaru porów swobodnej objętości istniejących w materiale przed deformacją oraz formowaniem się porów kawitacyjnych. Na podstawie analizy parametrów widm anihilacyjnych powiązanych z fazą krystaliczną stwierdzono, że w badanym zakresie odkształceń średni czas życia pozytonów (τ_2) nie ulegał mierzalnym zmianom, nawet po aktywacji mikromechanizmów deformacji plastycznej kryształów, a obniżenie dyspersji czasu życia pozytonów (σ_2) związane było z „ujednoceniem” struktury krystalitów na skutek względnego przemieszczenia się (poślizgów) fragmentów kryształów w obrębie poszczególnych lamel.

Następnie, technikę PALS wykorzystano w badaniach dotyczących wpływu mikrostruktury PP na proces jego odkształcania. Wyniki pomiarów PALS i odkształcenia objętościowego dostarczyły dowodów, że w badanym zakresie LS spadek wartości τ_3 przy jednoczesnym wzroście wartości odkształcenia objętościowego, spowodowany był zmianą kształtu porów swobodnej objętości fazy amorficznej z izotropowej (sferycznej) na anizotropową (elipsoidalną). Potwierdzono także, że parametr σ_3 jest wartością niezwykle „czułą” na obecność/intensywność zjawiska kawitacji. W przypadku układu niekawitującego (polipropylen modyfikowany nonadekanem) nie odnotowano zmian w wartości σ_3 na skutek procesu odkształcania, natomiast w przypadku materiałów kawitujących o zróżnicowanej historii termicznej/mikrostrukturze parametr σ_3 dla próbek odkształconych odpowiednio wzrastał.

Ostatni etap prac prowadzonych w ramach rozprawy doktorskiej dotyczył analizy ewolucji swobodnej objętości fazy amorficznej podczas plastycznej deformacji HDPE oraz LDPE w funkcji temperatury (-30-70°C) oraz szybkości odkształcenia (3.3×10^{-2} - $3.3 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$). W przypadku próbek niedeformowanych wykazano, że zarówno średnia wielkość, jak i rozkład wielkości porów swobodnej objętości w komponencie amorficznym LDPE są wyraźnie wyższe niż w HDPE, co wskazywało na istotną różnicę w gęstości upakowania molekularnego warstw międzylamelarnych. W przypadku HDPE stwierdzono, że wzrost szybkości odkształcania lub obniżenie temperatury przyczynia się do nasilenia zjawiska kawitacji przy jednoczesnym zmniejszeniu i zwiększeniu odpowiednio wartości parametrów τ_3 i σ_3 . Wyniki te potwierdziły wcześniej przedstawioną koncepcję anizotropowego kształtu porów kawitacyjnych w momencie ich inicjowania/formowania. Zmniejszenie szybkości odkształcania lub podwyższenie temperatury podczas deformacji HDPE przyczyniało się natomiast do całkowitego stłumienia zjawiska kawitacji, czemu towarzyszyły odpowiednie zmiany parametrów wyznaczonych z widm anihilacyjnych. Na podstawie pomiarów odkształcenia objętościowego, SAXS i PALS wykazano,

że w przypadku LDPE warunki deformacji nie mają istotnego wpływu na zmiany strukturalne zachodzące w obszarach nieuporządkowanych.

Streszczenie w języku angielskim

The unique physical and mechanical properties of semicrystalline polymers are derived from their equally unique structure. Indeed, during the solidification of most such materials, lamellar crystals are formed, separated by amorphous layers. The structural heterogeneity of the amorphous phase and the relatively limited number of experimental techniques allowing for direct analysis of disordered regions significantly restrict the possibilities of learning about the role of this component in the properties of semicrystalline polymers. At the same time, the contribution of the amorphous phase, typically ranging from 10 to nearly 100 wt%, means that the influence of this component on the properties or the deformation process of crystallizable polymers cannot be marginalized. The dissertation discusses the issue of micromechanisms activated during the plastic deformation of semicrystalline polymers at small strains, with particular emphasis on changes occurring in the amorphous component region.

In the present work, positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) was used for the first time in the plastic deformation analysis of semicrystalline polymers. During the course of the work, an adaptation of the PALS technique was carried out to enable the analysis of strain-induced structural changes in both crystalline and amorphous components. The study of the plastic deformation of high-density polyethylene (HDPE) and low-density polyethylene (LDPE), as well as polypropylene (PP), due to the relatively long time required for a single PALS measurement, was conducted in a "pseudo in situ" method using frames that allow the preservation of the stress state in the samples after deformation. Clamping conditions of the specimens in the designed frames were optimized. The mechanical response of the polymer samples was analyzed within the range of local strains (LS) of 0-0.25 (HDPE/LDPE) and 0-0.20 (PP). Studies using PALS and small angle X-ray diffraction (SAXS) techniques for HDPE and PP samples showed that the initial evolution of free volume pore size is mainly caused by changes in the thickness of amorphous layers. The normalized free volume pore size distributions provided evidence that the average "packing" density of the amorphous regions increases in the analyzed LS range. This, in turn, meant that the average pore size located in disordered regions (average lifetime of the ortho-positronium, τ_3) in the studied LS range is reduced compared to the non-deformed sample, even after the initiation of the cavitation phenomenon (the process of nano/micro-pore formation in the material). This effect was associated with the strongly anisotropic, ellipsoidal shape of cavitation pores at the time of their initiation-by the

complementary use of PALS and SAXS techniques, it was possible to determine the aspect ratio of cavitation pores for selected LS values. It was also shown that the increase in the ortho-positronium lifetime dispersion (σ_3) was caused by a significant reduction in the size of free volume pores existing in the material before deformation and the formation of cavitation pores. Based on the analysis of annihilation spectrum parameters related to the crystalline phase, it was found that in the investigated range of strains the average positron lifetime (τ_2) did not undergo measurable changes, even after the activation of micromechanisms of plastic deformation of crystals, and the decrease in positron lifetime dispersion (σ_2) was associated with the "homogenization" of the structure of crystallites due to the relative displacement ("slips") of crystal fragments within individual lamellae.

Next, the PALS technique was employed to study the influence of PP microstructure on its deformation process. The results of PALS and volume strain measurements provided evidence that within the examined LS range, the decrease in τ_3 values, coupled with an increase in value of volume strain, was caused by a change in the shape of the free volume pores in the amorphous phase from isotropic (spherical) to anisotropic (ellipsoidal). It was also confirmed that the σ_3 parameter is an extremely "sensitive" to the presence/intensity of the cavitation phenomenon. In the case of a non-cavitating system (nonadecane-modified PP), there were no changes in σ_3 values due to the deformation process, whereas for cavitating materials with different thermal history/microstructure, the σ_3 parameter for deformed samples appropriately increased.

The final stage of work carried out within the doctoral dissertation focused on analyzing the evolution of free volume of the amorphous phase during the plastic deformation process of HDPE and LDPE as a function of temperature (-30-70°C) and strain rate (3.3×10^{-2} - $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$). In the case of non-deformed samples, it was shown that both the average size and free volume pore size distribution in the amorphous component of LDPE were significantly higher than in HDPE, which indicated a significant difference in the molecular packing density of the interlamellar layers. In the case of HDPE, an increase in strain rate or a decrease in temperature was found to contribute to an increase in the cavitation phenomenon with a decrease and increase in the values of the parameters τ_3 and σ_3 , respectively. These results confirmed the previously presented concept of the anisotropic shape of cavitation pores at the time of their initiation/formation. Reducing the strain rate or increasing the temperature during HDPE deformation, on the other hand, led to the complete suppression of cavitation phenomena, accompanied by corresponding changes in parameters determined from annihilation spectra. On the basis of measurements of volume strain, SAXS and PALS, it was shown that in the case

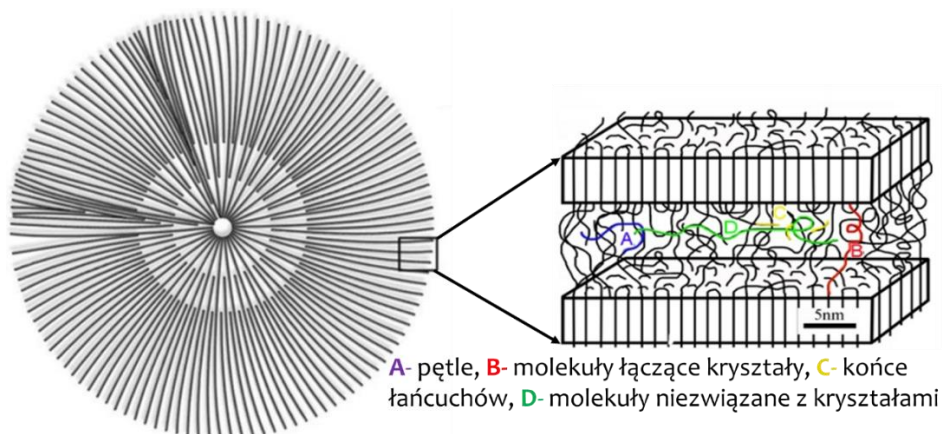
of LDPE, deformation conditions have no significant effect on structural changes occurring in disordered regions.

1. Wstęp

1.1. Polimery częściowo krystaliczne i ich struktura

Polimery częściowo krystaliczne są w istocie nanokompozytami, w których kryształy lamelarne o nanometrowej grubości przedzielone są obszarami nieuporządkowanymi - fazą amorficzną. Roczna produkcja polimerów częściowo krystalicznych systematycznie wzrasta i obecnie przekracza 350 milionów ton [1]. Ze względu na ich specyficzne właściwości fizyczne i mechaniczne, które wynikają z unikalnej struktury, polimery krystalizujące stanowią realną alternatywę względem takich materiałów jak stal, szkło czy drewno w wielu różnych gałęziach przemysłu [2]. Jednocześnie prace naukowe dotyczące polimerów częściowo krystalicznych dotychczas koncentrowały się na roli komponentu krystalicznego, tzn. stopnia krystaliczności, grubości i orientacji kryształów, we właściwościach fizycznych czy też odpowiedzi mechanicznej takich materiałów [3]. Przede wszystkim było to spowodowane dostępnością odpowiednich technik badawczych, które pozwalają zarówno na kompleksową analizę struktury kryształów, jak i na określenie zależności między ich budową a właściwościami makroskopowymi oraz odpowiedzią mechaniczną polimeru podczas jego odkształcenia.

Główną przyczyną znacznego deficytu poznawczego dotyczącego roli fazy amorficznej we właściwościach polimerów częściowo krystalicznych jest jej nieregularna struktura, zarówno pod względem chemicznym jak i fizycznym [4], [5]. Lokalnie obszary nieuporządkowane charakteryzują się bowiem różną gęstością upakowania molekularnego, zróżnicowaną mikrokonformacją makrocząsteczek czy też udziałem chemicznych defektów. W obszary międzykrystaliczne wypychane są zarówno końce łańcuchów jak i splątania. Strukturę obszarów niekrystalicznych tworzą również makrocząsteczki fizycznie niezwiązane z kryształami (Rys. 1). Substancje nie-polimerowe wprowadzane do materiału intencjonalnie w celu uzyskania odpowiednich efektów bądź właściwości (stabilizatory/modyfikatory przetwarzania oraz właściwości) czy też zlokalizowane tam na skutek niedoskonałości samego procesu polimeryzacji (oligomery) również wypychane są poza obszar rosnących kryształów do fazy amorficznej. W końcu integralnym elementem tego komponentu jest także swobodna objętość tworząca się wskutek bezładnego i niedoskonałego upakowania makrocząsteczek bądź ich fragmentów.



Rys. 1. Struktura polimerów częściowo krystalicznych [6], [7].

Analizę tak złożonego i niejednorodnego komponentu dodatkowo ogranicza niewielka dostępność technik eksperymentalnych, które pozwoliłyby na precyzyjne scharakteryzowanie zarówno struktury, jak i właściwości fazy amorficznej. Jednocześnie najnowsze doniesienia literaturowe wskazują, że rola fazy amorficznej, której udział w przypadku polimerów wykazujących zdolność do krystalizacji wynosi od 10 do blisko 100 % wag., w zależności od sposobu ich zestalania, nie powinna być marginalizowana [8], [9].

1.2. Deformacja plastyczna polimerów częściowo krystalicznych

Właściwości mechaniczne materiałów polimerowych charakteryzuje się na podstawie wyników uzyskanych podczas ich odkształcania, najczęściej w trybie jednoosiowego rozciągania, rzadziej dwuosiowego rozciągania bądź ściskania. Wielkości fizyczne, które pozwalają na opis deformacji to naprężenie (δ), oznaczające siłę niezbędną do odkształcenia próbki o danym przekroju poprzecznym oraz odkształcenie (wydłużenie względne, ϵ), które jest wielkością bezwymiarową określającą stosunek przyrostu długości próbki do jej długości początkowej [10].

Odkształcanie polimerów częściowo krystalicznych, ze względu na ich wielopoziomową strukturę, jest procesem złożonym, opartym na kooperatywnej odpowiedzi mechanicznej komponentu amorficznego i krystalicznego. Poszczególne komponenty w różnym stopniu uczestniczą w kolejnych fazach deformacji, a na ich odpowiedź mechaniczną istotny wpływ mają m.in.: masa cząsteczkowa polimeru, stopień krystaliczności, orientacja struktury, szybkość odkształcania oraz temperatura deformacji [3], [11], [12].

Początkowy zakres odkształcania polimerów częściowo krystalicznych zachodzi w sposób liniowy i odpowiada sprężystej deformacji materiału. Liniową zależność między naprężeniem i odkształceniem, przy odkształceniach nieprzekraczających granicy proporcjonalności określa prawo Hooke'a. Współczynnikiem proporcjonalności jest natomiast moduł sprężystości Younga –

jedna z podstawowych stałych materiałowych charakteryzujących właściwości mechaniczne polimerów. Warto podkreślić, że deformacja kryształów lamelarnych, w porównaniu do mechanizmów aktywowanych w obszarach amorficznych wymaga około 10-50 razy większych naprężeń aktywujących [11], [13], [14]. Dodatkowo, jak pokazują najnowsze doniesienia literaturowe moduł sprężystości fazy amorficznej polimerów częściowo krystalicznych (powyżej temperatury przejścia szklistego), jest o dwa rzędy wielkości niższy niż moduł sprężystości kryształów lamelarnych [7], [15]. Z uwagi zatem na znacznie niższą wartość naprężenia krytycznego wymaganego do aktywacji procesów deformacji czy też wyższą „podatność” mechaniczną komponentu amorficznego w porównaniu z fazą krystaliczną, początkowy etap odkształcania polimeru częściowo krystalicznego zachodzi głównie w obszarach międzylamelarnych [16]. Mierzalne odkształcenie składnika amorficznego pojawia się przed osiągnięciem makroskopowej granicy plastyczności, a zjawiska towarzyszące rozciąganiu przy małych odkształceniach po odjęciu siły rozciągającej są zwykle odwracalne. Składowa amorficzna, w zależności od orientacji lamel względem kierunku deformacji, odkształca się na skutek poślizgów międzylamelarnych, separacji lamel bądź rotacji stosów lamel [17], [18], [19]. W kolejnej fazie deformacja przestaje być całkowicie odwracalną i zaczynają aktywować się procesy deformacji plastycznej kryształów. Początkowo nieliczne, stają się masowe poza zakresem linowym, czego makroskopową manifestacją jest granica plastyczności.

Powszechnie rozważane są dziś dwa mechanizmy odkształcania plastycznego polimerów częściowo krystalicznych. Pierwszy zakłada, że odkształcanie kryształów zachodzi w oparciu o mechanizmy krystalograficzne, głównie poślizgi krystalograficzne, przy czym pozostałe mikromechanizmy, takie jak zblizniaczenia czy też transformacje martensytyczne, również mogą być aktywne [20], [21], [22]. Rozróżnia się dwa rodzaje poślizgów krystalograficznych: gładkie oraz schodkowe, których źródłem są dyslokacje śrubowe obecne w kryształach [10]. Poślizgom gładkim towarzyszy przesunięcie dużej liczby sąsiednich płaszczyzn, wynikiem czego jest zmiana kąta między łańcuchem a normalną do płaszczyzny lameli, czemu dodatkowo towarzyszy rotacja i pocienianie lamel [10], [23], [24]. Poślizgi schodkowe polegają na znacznym przesunięciu jedynie niewielkiej liczby płaszczyzn, przyczyniając się do wyodrębniania z lameli bloków krystalicznych czego konsekwencją, przy większych odkształceniach, jest jej fragmentacja [17], [18], [25]. Z kolei, drugi mechanizm zakłada, że podczas deformacji polimerów częściowo krystalicznych zachodzi jednoczesny proces częściowego topnienia i rekrytalizacji lamel, co prowadzi do ich reorganizacji i powstania nowego szkieletu krystalicznego o orientacji kryształitów, a więc i makrocząsteczek w kierunku odkształcania [17].

1.3. Zjawisko kawitacji. Charakterystyka i metody badawcze

Jednym ze zjawisk towarzyszących jednoosiowemu rozciąganiu większości polimerów częściowo krystalicznych jest kawitacja, czyli proces powstawania nano-/mikrodziur i nieciągłości w materiale [9], [26]. Zjawisko to aktywowane jest w obszarze fazy amorficznej już przy względnie niewielkich odkształceniach, zwyczajowo w okolicy granicy plastyczności [16]. Jego makroskopowym objawem jest proces silnego bielenia materiału, gdy rozmiar porów kawitacyjnych jest porównywalny z długością fali światła widzialnego [13]. Zbielenie materiału towarzyszące kawitacji istotnie wpływa zarówno na właściwości, jak i na estetykę wyrobów gotowych z tworzyw polimerowych [16].

Obecność/intensywność zjawiska kawitacji istotnie determinuje struktura komponentu krystalicznego (grubość kryształów, stopień krystaliczności, forma krystalograficzna), jak i amorficznego (gęstość splątania/molekuł łączących sąsiednie kryształy, rozmiar porów objętości swobodnej) oraz warunki przebiegu procesu deformacji [9].

Zjawisko kawitacji jest procesem konkurencyjnym wobec deformacji plastycznej kryształów [27]. Gdy wytrzymałość mechaniczna kryształów jest większa niż odporność fazy amorficznej podczas procesu odkształcania zaobserwujemy odpowiedź mechaniczną komponentu nieuporządkowanego (zjawisko kawitacji) przed aktywacją mikromechanizmów deformacji plastycznej kryształów. Zatem odkształcaniu materiałów polimerowych o dużych, dobrze wykształconych kryształach, towarzyszy zjawisko powstawania porów kawitacyjnych. Z kolei, w materiałach o małych, silnie zdefektowanych kryształach, charakteryzujących się mniejszą odpornością mechaniczną dochodzi do deformacji komponentu krystalicznego zanim przekroczone zostanie naprężenia odpowiadające wytrzymałości fazy amorficznej (brak kawitacji) [16].

Struktura obszarów nieuporządkowanych również ma istotny wpływ na proces inicjowania oraz intensywność zjawiska kawitacji. Z doniesień literaturowych jasno wynika, że polimery o niższej masie cząsteczkowej lub ograniczonej gęstości splątania w obszarach międzylamelarnych wykazują większą skłonność do procesu formowania dziur podczas jednoosiowego odkształcania [28], [29]. W pracach [30], [31], [32] wykazano, że na proces inicjowania oraz intensywność zjawiska kawitacji w polimerach wpływać można poprzez modyfikację obszarów międzylamelarnych na poziomie swobodnej objętości. Autorzy wykazali, że usunięcie substancji nie-polimerowych (oligomerów, stabilizatorów), poprzez ekstrakcję z wykorzystaniem CO₂ w stanie nadkrytycznym, prowadzi do zwiększenia zarówno udziału, jak i rozmiaru porów swobodnej objętości w obszarach nieuporządkowanych a w konsekwencji skutkuje zwiększeniem intensywności kawitacji i jej aktywacji na wcześniejszych etapach deformacji. Z kolei, poprzez

wprowadzenie do fazy amorficznej odpowiedniego nie-polimerowego modyfikatora można całkowicie wyeliminować zjawisko powstawania nano-/mikrodziur. Wyniki te sugerują, iż inicjowanie kawitacji podczas deformacji polimerów częściowo krystalicznych, podobnie jak w przypadku cieczy o małych masach cząsteczkowych, może zachodzić na porach swobodnej objętości. Istotne zagadnienie, dotąd nierozstrzygnięte, dotyczy korelacji między początkowym rozmiarem porów swobodnej objętości fazy amorficznej a obecnością/intensywnością zjawiska kawitacji. Przy założeniu, że objętość swobodna obszarów nieuporządkowanych faktycznie wpływa na zjawisko kawitacji należałoby zainicjować systematyczne badania dotyczące ewolucji kształtu oraz rozmiaru porów swobodnej objętości fazy amorficznej podczas odkształcania polimerów kawitujących.

Jak wiadomo, warunki eksperymentalne istotnie wpływają na inicjowanie/intensywności poszczególnych mikromechanizmów aktywowanych podczas odkształcania polimerów częściowo krystalicznych. Odkształcanie większości takich materiałów w podwyższonej temperaturze powoduje obniżenie wartości naprężenia rozciągającego oraz wzrost podatności na odkształcenie plastyczne [33]. Merah i współpracownicy w badaniach przebiegu plastycznej deformacji polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) w zakresie temperatur od $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ jednoznacznie wykazali, że naprężenie na granicy plastyczności i moduł sprężystości maleją liniowo wraz ze wzrostem temperatury odkształcania [34]. Enikolopian i współpracownicy stwierdzili natomiast, że w przypadku polietylenu niskiej gęstości (LDPE) wzrost temperatury deformacji od $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ sprzyja zwiększeniu niejednorodności mikrostruktury, przede wszystkim ze względu na stopniowe niszczenie (topnienie) mniej uporządkowanych i niedoskonałych kryształów [33].

Temperatura deformacji jest także jednym z czynników eksperymentalnych istotnie wpływającym na intensywność zjawiska kawitacji [35], [36]. Warto podkreślić, że zjawisko kawitacji obserwowane jest w polimerach częściowo krystalicznych jedynie podczas ich jednoosiowego rozciągania powyżej temperatury przejścia szklistego [9]. Xiong i współpracownicy szczegółowo przeanalizowali kolejność aktywowania poślizgów krystalograficznych, transformacji martenzytycznej oraz kawitacji podczas odkształcania polietylenów o zróżnicowanej architekturze makrocząsteczek oraz mikrostrukturze w funkcji temperatury deformacji. Autorzy zaobserwowali pojawienie się kawitacji przy wyższych wartościach odkształcenia wraz ze wzrostem temperatury deformacji [37].

Czynnikiem istotnie wpływającym na przebieg procesu odkształcania polimerów częściowo krystalicznych jest również szybkość deformacji [9]. Zwiększenie szybkości jednoosiowego rozciągania prowadzi bowiem do nasilenia zjawiska kawitacji, zwiększenia wartości naprężenia na granicy plastyczności oraz sprzyja pękaniu próbki przy niższych

wartościach odkształcenia [38]. Dijkstra i współpracownicy zauważyli, że przy wysokich prędkościach deformacji kształt krzywej naprężenie inżynierskie – odkształcenie inżynierskie ulega znaczącej zmianie [20]. Po osiągnięciu maksymalnej wartości naprężenia obserwuje się bowiem gwałtowny jego spadek oraz zanik etapu plastycznego płynięcia. Ten efekt dobrze koreluje z pracami Cessna który wykazał, że zmiana charakteru krzywej mechanicznej wskutek wzrostu szybkości deformacji jest spowodowana stopniowym wzrostem odkształcenia objętościowego. Z kolei wzrost odkształcenia objętościowego stymulowany jest zazwyczaj zwiększeniem intensywności kawitacji [39]. Zmniejszenie prędkości odkształcania przyczynia się natomiast do zmniejszenia intensywności, bądź nawet całkowitego zaniku zjawiska kawitacji podczas procesu plastycznej deformacji polimeru typowo kawitującego [40].

Techniką najczęściej stosowaną w badaniach zmian strukturalnych polimerów krystalizujących indukowanych odkształcaniem jest niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS). Pomiar SAXS pozwala na scharakteryzowanie wyjściowej mikrostruktury polimeru (długi okres, grubości warstw komponentu amorficznego i krystalicznego [41]), a także śledzenie ewolucji mikrostruktury matrycy polimerowej oraz nanodziur podczas odkształcania materiału kawitującego [29], [37]. Humbert i współpracownicy [29] w badaniach in situ deformacji plastycznej polietylenów wykazali, że metodą SAXS możliwe było zarejestrowanie porów kawitacyjnych o najmniejszym rozmiarze wynoszącym około 40 nm. Ze względu na to, że rozmiar ten przekraczał wartość długiego okresu (około 22 nm) autorzy postulowali, że procesu formowania nanodziur w materiale polimerowym zachodzi gwałtownie i do jego rejestracji nie można wykorzystać pomiarów SAXS. Należy podkreślić, że technika SAXS umożliwia analizę obiektów, o rozmiarach w zakresie od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Średni promień porów swobodnej objętości fazy amorficznej polimerów częściowo krystalicznych, mieszczący się zwykle w zakresie 0.1-0.5 nm [42], jest zatem poniżej zakresu detekcji metody SAXS.

Spektroskopia czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) jest techniką eksperymentalną umożliwiającą określenie wielkości oraz rozkładu wielkości wolnych przestrzeni w takich materiałach jak metale, ceramika czy układy polimerowe [43]. Defekty strukturalne, czy też objętość swobodna stanowią bowiem pułapkę dla pozytonów (układ pozyton-elektron). Technika PALS pozwala na wyznaczenie rozkładu wielkości pustych przestrzeni, których rozmiar mieści się w zakresie od 0.25 do 16 nm [44]. Wydaje się zatem, iż metoda ta będzie stanowić doskonałe narzędzie badawcze, które pozwoli na rejestrację indukowanych odkształcaniem zmian strukturalnych komponentu zarówno krystalicznego, jak i amorficznego polimerów częściowo krystalicznych, ze szczególnym uwzględnieniem ewolucji swobodnej objętości fazy nieuporządkowanej oraz inicjowaniem zjawiska kawitacji.

2. Cel Pracy

Polimery częściowo krystaliczne są przedmiotem licznych badań o charakterze poznawczym i aplikacyjnym. Jak przedstawiono powyżej, właściwości fizyczne i mechaniczne polimerów częściowo krystalicznych są pochodną ich unikatowej struktury. Podczas zestalania większości takich materiałów dochodzi bowiem do powstania kryształów lamelarnych przedzielonych obszarami nieuporządkowanymi. Komponent krystaliczny i jego wpływ na właściwości makroskopowe czy proces odkształcania polimerów częściowo krystalicznych zostały precyzyjnie opisane w literaturze. Rola fazy amorficznej była dotychczas marginalizowana, głównie ze względu na złożoną i niejednorodną strukturę tego komponentu. Z literatury wiadomo, że deformacja plastyczna fazy amorficznej wymaga bardzo małych naprężeń aktywujących i w porównaniu do mechanizmów aktywowanych w obszarach krystalicznych przebiega łatwo, już przy niewielkim odkształceniu i wyraźnie przed osiągnięciem makroskopowej granicy plastyczności. Deformacji większości polimerów częściowo krystalicznych towarzyszy zjawisko kawitacji, które aktywowane jest w obszarach fazy amorficznej. W literaturze niewiele jest jednak informacji na temat samego procesu inicjowania kawitacji i wpływu struktury fazy amorficznej na obecność/intensywność tego zjawiska.

Podstawowym celem prezentowanej pracy było zaadoptowanie techniki PALS w sposób umożliwiający analizę zmian strukturalnych komponentu krystalicznego i amorficznego podczas deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach, ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w obszarze fazy nieuporządkowanej.

W ramach pracy zostały zrealizowane następujące zadania badawcze:

1. Adaptacja spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) w sposób umożliwiający analizę zmian strukturalnych komponentu krystalicznego i amorficznego podczas deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych.
2. Wykorzystanie techniki PALS do określenia wpływu mikrostruktury komponentu amorficznego oraz krystalicznego na inicjowanie oraz intensywność zjawiska kawitacji.
3. Zbadanie przebiegu ewolucji swobodnej objętości fazy amorficznej oraz procesu inicjowania kawitacji podczas odkształcania polimerów częściowo krystalicznych w zmiennych warunkach eksperymentalnych (wpływ temperatury oraz szybkości odkształcania).

3. Opis badań

3.1. Część doświadczalna

3.1.1. Materiały i przygotowanie próbek

W badaniach, których wyniki przedstawiono poniżej, wykorzystano komercyjnie dostępne polimery częściowo krystaliczne, takie jak polietylen wysokiej i niskiej gęstości (HDPE, LDPE) oraz polipropylen (PP) produkcji Lyondell Basell o następujących nazwach handlowych: Hostalen GC7260, Lupolen 1840D, Moplen 456H. Próbki do badań z HDPE, LDPE i PP, w postaci folii o grubości 1 mm przygotowano metodą prasowania w prasie hydraulicznej w temperaturze 180 °C (PE) i 190 °C (PP) przez 5 minut, przy maksymalnym ciśnieniu 50 MPa, a następnie chłodzono do temperatury pokojowej pomiędzy metalowymi blokami. Ponadto, w celu otrzymania próbek różniących się mikrostrukturą, folie otrzymane z PP poddano procesowi wygrzewania (między płytami grzejnymi w temperaturze 120 °C w czasie 2h (PPa)), krystalizacji izotermicznej (w temperaturze 135 °C w czasie 2h (PPic)) bądź modyfikacji (spęczniecie fazy amorficznej nonadekanem poprzez zanurzenie w kąpeli zawierającej modyfikator w temperaturze 70 °C przez okres 7 dni (PPnon)). W Tabeli 1 przedstawiono wybrane parametry strukturalne analizowanych w pracy materiałów polimerowych.

Tabela 1. Parametry strukturalne badanych próbek polimerowych.

Próbka	Masowy stopień krystaliczności*	Objętościowy stopień krystaliczności**	Temperatura topnienia [°C]*	Długi okres [nm]#	Grubość warstwy krystalicznej [nm]##	Grubość warstwy amorficznej [nm]##
PP	0.55	0.52	163.3	14.8	7.7	7.1
PPa	0.61	0.59	163.8	17.2	10.1	7.1
PPic	0.63	0.61	165.9	20.1	12.4	7.7
PPnon	0.60	0.58	161.8	16.6	nd.	nd.
HDPE	0.68	0.64	132.4	20.9	13.4	7.5
LDPE	0.39	0.35	109.9	12.1	4.2	7.9

* z pomiaru DSC, ** z masowego stopnia krystaliczności po uwzględnieniu gęstości komponentu krystalicznego i amorficznego (HDPE, LDPE: $d_c=1.003 \text{ g/cm}^3$, $d_a=0.850 \text{ g/cm}^3$ [45]; PP: $d_c=0.946 \text{ g/cm}^3$, $d_a=0.855 \text{ g/cm}^3$ [46]), # z pomiaru SAXS, ## z wartości długiego okresu i objętościowego stopnia krystaliczności

3.1.2. Metodyka badań

Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Badania metodą DSC wykonywano przy użyciu aparatu TA Instruments DSC Q20 (New Castle, USA). Termogramy rejestrowano podczas ogrzewania w atmosferze azotu ze stałą szybkością, która wynosiła 10 °C/min. Masowy stopień krystaliczności wyznaczono w oparciu o entalpie topnienia, zgodnie ze wzorem:

$$X_c = \frac{\Delta H_M}{\Delta H_M^0} \quad (1)$$

gdzie ΔH_M to entalpia topnienia próbki badanej, a ΔH_M^0 to entalpia topnienia próbki całkowicie krystalicznej, która w przypadku PP wynosi 170 J/g [47] oraz 293 J/g dla HDPE i LDPE [48].

Badanie właściwości mechanicznych

Statyczne badania mechaniczne wykonano przy użyciu maszyny wytrzymałościowej Instron 5582 dla próbek w kształcie wioseł wyciętych z folii zgodnie z normą ISO 527-2 [49]. W zależności od analizowanego materiału polimerowego deformację plastyczną prowadzono przy szybkościach deformacji: $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ oraz w temperaturach: -30 °C, 20 °C i 70 °C. Szczegóły dotyczące warunków prowadzenia jednoosiowego rozciągania zostały przedstawione w publikacjach stanowiących podstawę niniejszej rozprawy doktorskiej.

Lokalne odkształcenie (LS) próbki po deformacji określono na podstawie zmiany odległości między znacznikami naniesionymi na jej powierzchnię zgodnie ze wzorem:

$$LS = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \quad (2)$$

gdzie l_0 to odległość między znacznikami dla nieodkształconego materiału, a l_1 to odległość między znacznikami dla zdeformowanej próbki.

Odkształcenie objętościowe (VS) wyznaczono natomiast ze zmiany objętości między wybranymi znacznikami stosując poniższe równanie:

$$VS = \frac{V_n - V_0}{V_0} \quad (3)$$

gdzie V_n to objętość między znacznikami dla zdeformowanej próbki, a V_0 to objętość między znacznikami dla nieodkształconego materiału.

Niskokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (SAXS)

Metodę niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego przy użyciu kamery próżniowej typu Kiessiga (odległość między próbką i detektorem: 1.2 m, źródło promieniowania: $\text{CuK}\alpha$) zastosowano do scharakteryzowania wyjściowej mikrostruktury oraz analizy zmian strukturalnych zachodzących w materiałach podczas ich odkształcania, w tym do

obserwacji zjawiska kawitacji. Generator wysokiego napięcia GeniX Cu-LD Xenocs (Grenoble, Francja) pracował przy napięciu i natężeniu prądu odpowiednio 50 kV i 1 mA. Dwuwymiarowe obrazy rozproszeniowe zarejestrowano za pomocą detektora Pilatus 100K Dectris (Baden, Szwajcaria) o rozdzielczości 172x172 μm . W analizie struktury lamelarniej wykorzystano korekcję Lorentza, prawo Bragga oraz funkcję korelacji [8]. Dla wybranych próbek polietylenu wyznaczono również promień żyrcji (R_g) porów kawitacyjnych zgodnie z metodologią zaproponowaną przez Yamashitę i Nabeshimę [50]. Dodatkowo proces plastycznej deformacji próbek HDPE i PP przeanalizowano in situ podczas jednoosiowego rozciągania z wykorzystaniem synchrotronowego promieniowania rentgenowskiego w Hasylab (Hamburg, Niemcy) [30].

Szerokokątowe rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego (WAXS)

Rozmiar krystalitów, fragmentu kryształu lamelarnego o niezaburzonej strukturze krystalograficznej, na różnych etapach deformacji próbek HDPE i PP wyznaczono w oparciu o pomiary szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Badania metodą WAXS przeprowadzono przy wykorzystaniu synchrotronowego promieniowania rentgenowskiego (linia PETRA III) w Hasylab (Hamburg, Niemcy), a do rejestracji dwuwymiarowych obrazów zastosowano detektor Pilatus 300K Dectris (Baden, Szwajcaria). Zarejestrowane dyfraktogramy WAXS analizowano przy użyciu oprogramowania WAXSfit [51], dokonując rozkładu (dekonwolucji) profili dyfrakcyjnych na sygnały pochodzące od komponentu amorficznego oraz poszczególnych płaszczyzn krystalograficznych.

Średni rozmiar krystalitu (L_{hkl}) w kierunku normalnym do populacji płaszczyzn krystalograficznych (110), (200) (dla HDPE) oraz (110), (040), (130) (dla PP) wyznaczono za pomocą równania Scherrera:

$$L_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4)$$

gdzie λ to długość fali promieniowania rentgenowskiego, β to szerokość połówkowa pików dyfrakcyjnych dla płaszczyzn (hkl), θ to wartość kąta dyfrakcji [30].

Odległość między sąsiednimi płaszczyznami (d) w próbkach PP dla populacji płaszczyzn krystalograficznych (110), (040), (130) oraz (-113) wyznaczono w oparciu o prawo Bragga, zgodnie z poniższym równaniem:

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (5)$$

gdzie d to odległość międzypłaszczyznowa, n to rząd ugięcia, λ to długość fali promieniowania rentgenowskiego, θ to wartość kąta dyfrakcji. Odpowiednie parametry wyznaczono z profili dyfrakcyjnych po ich wcześniejszej dekonwolucji z wykorzystaniem oprogramowania WAXSfit [51].

Transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM)

Strukturę lamelarną analizowano za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego Talos F200X, pracującego przy napięciu przyspieszającym 200 kV. Próbki do badania techniką TEM w postaci ultracienkich ścinków o grubości 60 nm przygotowano przy wykorzystaniu ultramikrotomu zamrożeniowego PowerTomePC (Boeckeler, USA) wyposażonego w nóż diamentowy 35° (Diatome, Szwajcaria). Dodatkowo próbki polietylenowe poddane zostały procesowi kontrastowania (RuO_4 , $t=24\text{h}$, $T=20^\circ\text{C}$) [52].

Spektroskopia czasów życia anihilujących pozytonów (PALS)

Pomiar spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów prowadzono w temperaturze pokojowej (20°C) przy użyciu spektrometru ORTEC o rozdzielczości 300 ps. Podczas badania pozytony emitowane ze źródła promieniotwórczego w postaci dysku o średnicy około 3 mm uformowanego z izotopu sodu ^{22}Na umieszczonego pomiędzy folią kaptonową penetrują dwie otaczające źródło promieniotwórcze próbki polimeru i anihilują po procesie termalizacji. Czas pojedynczego pomiaru był ściśle skorelowany z całkowitą liczbą zliczeń składających się na widmo (minimum 2×10^6 zliczeń) i wynosił około 48h. Dane zebrane podczas pomiarów PALS analizowano z wykorzystaniem oprogramowania LT-9.0. Do analizy danych obliczeniowych wykorzystano zależność:

$$N(x) = \int_0^\infty P(x-t) \sum I_i F_i(t) dt \quad (6)$$

w której P to funkcja rozdzielczości, I_i jest względną intensywność i-tego składnika widma, a F może stanowić element dyskretny lub ciągły. W przypadku sygnału dyskretnego wartość F wyliczono zgodnie ze wzorem:

$$F = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \lambda \exp(-\lambda t) \quad (7)$$

gdzie τ stanowi czas życia pozytonu, natomiast λ wyraża szybkość anihilacji pozytonów. Sygnał ciągły jest złożony z sumy ciągów z rozkładem logarytmicznym normalnym krzywych $L_n(\lambda)$ (rozkład Gaussa czasów życia w skali logarytmicznej – równanie 8).

$$F(t) = \int_0^\infty L_n(\lambda) d\lambda (-\lambda t) d\lambda = \frac{1}{\lambda \sigma_0 \sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\ln^2(\lambda \tau_0)}{2\sigma_0^2}\right] \lambda \exp(-\lambda t) d\lambda \quad (8)$$

w którym τ_0 stanowi środek rozkładu wartości τ , a σ_0 jest zmienną rozkładu. Logarytmiczny rozkład Gaussa nie jest symetryczny, zatem czas życia można obliczyć z zależności:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right) \quad (9)$$

Z kolei dyspersję czasu życia (odchylenie standardowe rozkładu) wyznaczono za pomocą równania:

$$\sigma = \tau \sqrt{\exp(\sigma_0^2) - 1} \quad (10)$$

Widma PALS opisano trzema składowymi τ_1 , τ_2 i τ_3 , trzema odpowiadającymi im intensywnościami I_1 , I_2 i I_3 , a także trzema dyspersjami σ_1 , σ_2 i σ_3 . Składnik τ_1 opisuje najkrótszy czas życia i jest w przybliżeniu równy czasowi anihilacji para-pozytu (p-Ps), który wynosi 0.125 ns; τ_2 odpowiada anihilacji wolnych pozytonów, natomiast τ_3 odpowiada anihilacji pick-off, która ma miejsce, gdy orto-pozyt (o-Ps) jest uwięziony w defektach/wolnych przestrzeniach zlokalizowanych w obszarach amorficznych polimerów częściowo krystalicznych.

Do wyznaczenia średniego promienia porów swobodnej objętości zastosowano model zaproponowany przez Tao [43] i zmodyfikowany przez Eldrupa [53]. Zakłada on, że obszar swobodnej objętości o promieniu R stanowi dla o-Ps sferyczną pułapkę. Jej ściany stanowi natomiast warstwa elektronowa o grubości ΔR i stałej gęstości ładunku elektronowego. Proces anihilacji pick-off zachodzi poprzez oddziaływanie o-Ps z elektronami wchodzącymi w skład tej warstwy. Spinowo-uśredniona stała zaniku pozytu w interakcji z warstwą elektronową wynosi 2 ns^{-1} , z kolei dobrana w sposób empiryczny wartość grubości warstwy ΔR wynosi 0.166 nm. Półempiryczna zależność otrzymana przy wykorzystaniu tego modelu umożliwia powiązanie czasu życia o-Ps i rozmiaru średniej sferycznej objętości swobodnej w materiale penetrowanym przez pozyt. Matematyczną interpretację tej zależności odzwierciedla równanie 11, na podstawie którego obliczyć można promień poru swobodnej objętości.

$$\tau_3 = 0.5 \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R}\right) \right]^{-1} \quad (11)$$

Z kolei, równanie 12 pozwala na wyznaczenie rozkładów rozmiarów porów swobodnej objętości w badanych próbkach.

$$y(V) = \frac{-L_n(\lambda_3) \frac{d\lambda_3}{dR}}{4\pi R^2} \quad (12)$$

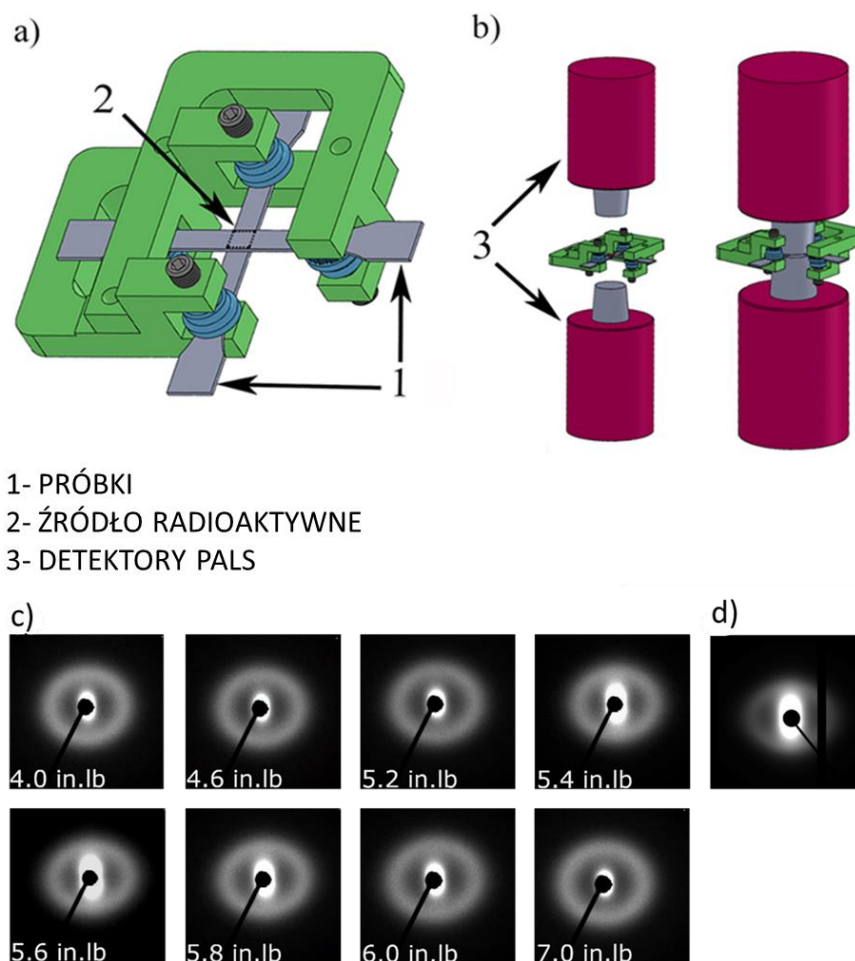
W równaniu tym wartość $-L_n(\lambda_3)$ wyznaczono z parametrów τ_3 oraz σ_3 uzyskanych w oparciu o analizę widm anihilacyjnych. Rozkłady $y(V)$ zostały unormowane do tej samej powierzchni pod krzywą.

3.2. Wyniki badań i ich omówienie

3.2.1. Adaptacja i wykorzystanie spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) do śledzenia procesu deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych na przykładzie polietylenu wysokiej gęstości

Zaadoptowano spektroskopię PAL do badania zmian strukturalnych zachodzących w obszarze komponentu krystalicznego i amorficznego, w tym inicjacji zjawiska kawitacji (powstawanie nano-/mikrodziur oraz nieciągłości w materiale) podczas odkształcania polimerów częściowo krystalicznych. Następnie, technikę PALS wykorzystano do analizy procesu deformacji plastycznej polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) podczas jednoosiowego rozciągania. Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki zostały opisane w pracy D1.

Czas potrzebny do wykonania pojedynczego pomiaru PALS wynoszący ok. 48h oraz konieczność użycia dwóch identycznych próbek podczas standardowego eksperymentu powodowały, że zastosowanie spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów do analizy procesu deformacji materiałów polimerowych, *in situ*, podczas odkształcania nie było możliwe. W związku z powyższym, przeprowadzona została odpowiednia adaptacja techniki PALS. Zaprojektowano i wykonano specjalne uchwyty umożliwiające rejestrację danych eksperymentalnych PALS przy zachowaniu w analizowanym materiale polimerowym stanu naprężenia/odkształcenia wymuszonego deformacją (Rys. 2a). Dwie próbki zdeformowane do tej samej wartości lokalnego odkształcenia (LS) oraz źródło radioaktywne zlokalizowane pomiędzy nimi tworzyły układ pozwalający na przeprowadzenie odpowiedniego pomiaru PALS (Rys. 2). Aby zminimalizować procesy relaksacji próbek odkształconych zamontowanych w uchwytach, dla każdego analizowanego polimeru przeprowadzono optymalizację siły docisku elementów mocujących próbki. W przypadku polimeru kawitującego, takiego jak HDPE, próbki rozciągano do LS wynoszącego 0.25, co skutkowało wytworzeniem w materiale porów kawitacyjnych, możliwych do obserwacji za pomocą techniki SAXS. Następnie, w oparciu o analizę porównawczą obrazów SAXS zarejestrowanych *in situ* (podczas rozciągania próbki) i *pseudo in situ* (dla próbki zamontowanej w zaprojektowanych uchwytach) przy identycznych wartościach lokalnego odkształcenia wytypowano optymalną siłę docisku, przy której procesy relaksacji zachodzące w obrębie mikrostruktury polimeru nie były obserwowane (intensywność rozpraszania na porach kawitacyjny nie malała). Wartość zoptymalizowanej siły docisku dla HDPE wynosiła 5.6 in.lb (Rys. 2c, d) [D1].

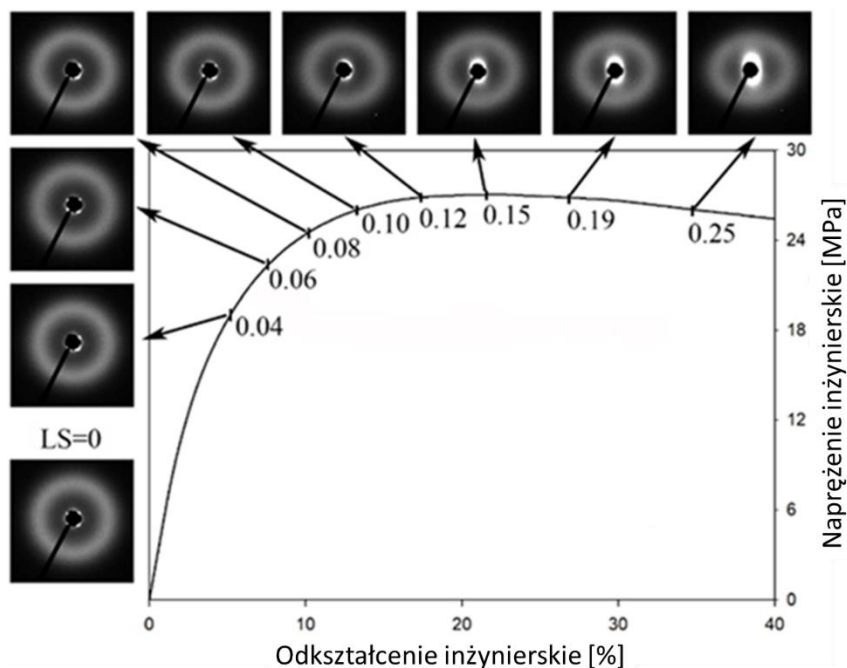


Rys. 2. (a) Wizualizacja 3D uchwytów do montażu odkształconych próbek; (b) lokalizacja próbek/uchwytów względem detektorów PALS; (c) i (d) obrazy rozproszeniowe SAXS odkształconych próbek HDPE (LS=0.25) zarejestrowane odpowiednio dla próbek zamocowanych w uchwytach z różną siłą docisku oraz *in situ* (podczas odkształcania). Kierunek deformacji: wertykalny [D1].

Znaczenie zastosowanego sposobu montażu próbek w badaniach zmian strukturalnych fazy amorficznej i krystalicznej polimerów częściowo krystalicznych z wykorzystaniem techniki PALS potwierdziły wyniki badań rentgenowskich przeprowadzone w funkcji czasu. Udowodniono, że w próbkach, które zamontowano w uchwytach powodowany odkształcaniem stan naprężenia/odkształcenia utrzymuje się przez co najmniej 312h. Natomiast po wyjęciu próbek z uchwytów zaobserwowano zmiany rejestrowanych obrazów rozproszeniowych wyraźnie świadczące o procesach relaksacji zachodzących w polimerze.

Badania przebiegu procesu jednoosiowego rozciągania HDPE z szybkością $3.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ($T=20^\circ\text{C}$), z wykorzystaniem techniki PALS przeprowadzono w zakresie lokalnych odkształceń

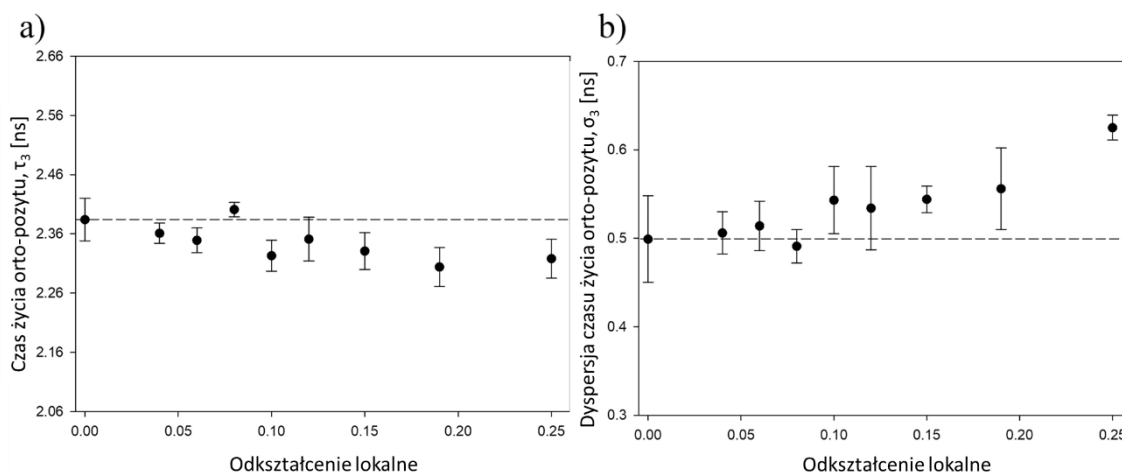
LS=0-0.25. Parametry strukturalne HDPE przed deformacją, wyznaczone metodami DSC i SAXS, zawarto w Tabeli 1 (Rozdział 3.1.2.).



Rys. 3. Krzywa odkształcenie inżynierskie - napężenie inżynierskie dla HDPE wraz z obrazami rozproszeniowymi SAXS dla poszczególnych wartości odkształcenia lokalnego [D1].

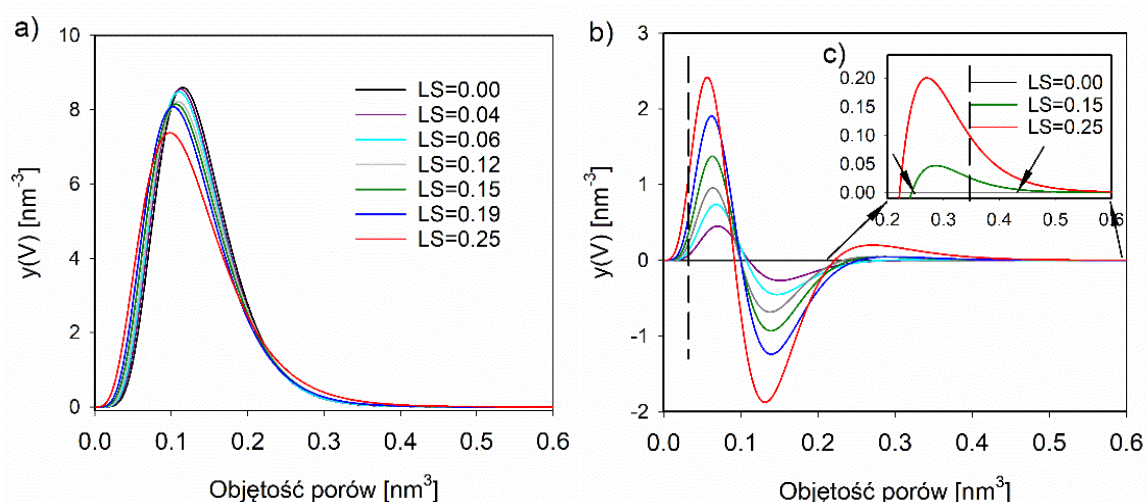
Na podstawie krzywej odkształcenie inżynierskie - napężenie inżynierskie oraz obrazów rozproszeniowych SAXS zaprezentowanych na Rys. 3 stwierdzono, że granica plastyczności HDPE obserwowana jest przy odkształceniu inżynierskim 20%, tj. przy odkształceniu lokalnym w zakresie 0.12-0.15. Procesowi plastycznej deformacji towarzyszyła wyraźna zmiana kształtu sygnału pochodzącego od struktury lamelarniej polietylenu. Sygnał pochodzący od porów kawitacyjnych w postaci asymetrycznego rozpraszania na obrazach SAXS również pojawiał się przy LS=0.12–0.15. Wraz ze wzrostem wartości LS intensywność rozpraszania ulega zwiększeniu, przy czym elipsoidalne pory kawitacyjne pozostawały zorientowane ich długą osią prostopadle do kierunku deformacji (wzdłuż warstw amorficznych pomiędzy lamelami zorientowanymi prostopadle do kierunku deformacji). Analiza PALS przeprowadzona dla próbek zdeformowanych, których obrazy rozproszeniowe SAXS przedstawiono na Rys. 3 wykazała, że w badanym zakresie LS wartości średniego czasu życia orto-pozytu (τ_3) utrzymywała się poniżej wartości τ_3 zarejestrowanej dla nieodkształconej próbki (Rys. 4). Oznaczało to, że średnia wielkość porów swobodnej objętości fazy amorficznej w zdeformowanych próbkach była mniejsza niż w próbce wyjściowej. Efekt ten początkowo zaskakujący, szczególnie w przypadku próbek odkształconych do LS 0.12–0.15 i wyższych, w przypadku których zjawisko kawitacji było

wyraźnie obserwowane, powiązany został ze specyfiką techniki PALS. Parametr τ_3 określa bowiem uśrednioną wartość definiującą swobodną objętość w warstwach nieuporządkowanych w całej próbce, niezależnie od lokalnej, indukowanej odkształcaniem, ewolucji mikrostruktury polimeru. Z kolei na odpowiedź mechaniczną obszarów amorficznych istotnie wpływa ułożenie (orientacja) sąsiadujących kryształów lamelarnych względem kierunku odkształcenia.



Rys. 4. Średni czas życia orto-pozytu (τ_3 , a) i jego dyspersja (σ_3 , b) dla HDPE w funkcji lokalnego odkształcenia. Linia przerywana przedstawia wartość odpowiedniego parametru dla próbki niezdeformowanej [D1].

Analiza wartości długiego okresu (LP, określanego jako średnia grubość warstwy krystalicznej i amorficznej) przeprowadzona w oparciu o obrazy rozproszeniowe SAXS i podejście Lorentza potwierdziła powyższe stwierdzenie. Badania wykazały, że długi okres nieodkształconej próbki HDPE wynosił około 22.4 nm. Tymczasem w przypadku obszarów, w których lamelle były zorientowane prostopadle (90°) lub równoległe (0°) do kierunku odkształcenia wartość LP ulegała odpowiednio zwiększeniu (~ 24 nm) lub zmniejszeniu (~ 21 nm) wraz ze wzrostem lokalnego odkształcenia. Wartość LP nie ulegała natomiast mierzalnej zmianie wyłącznie w obszarach, w których lamelle ułożone były diagonalnie (45°) co powodowane było aktywacją poślizgów międzylamelarnych. Zmianom obserwowanym w LP towarzyszyła odpowiednia ewolucja wielkości porów swobodnej objętości w komponentcie amorficznym. Analiza danych PALS pokazała ponadto, że wraz ze wzrostem lokalnego odkształcenia wyraźnie zwiększa się dyspersja czasu życia orto-pozytu (σ_3). Należy zauważyć, że wyraźny wzrost wartości tego parametru nastąpił dopiero po zainicjowaniu zjawiska kawitacji.



Rys. 5. Znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości próbek HDPE (a), znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości odkształconych próbek HDPE po odjęciu rozkładu dla próbki nieodkształconej (b) [D1].

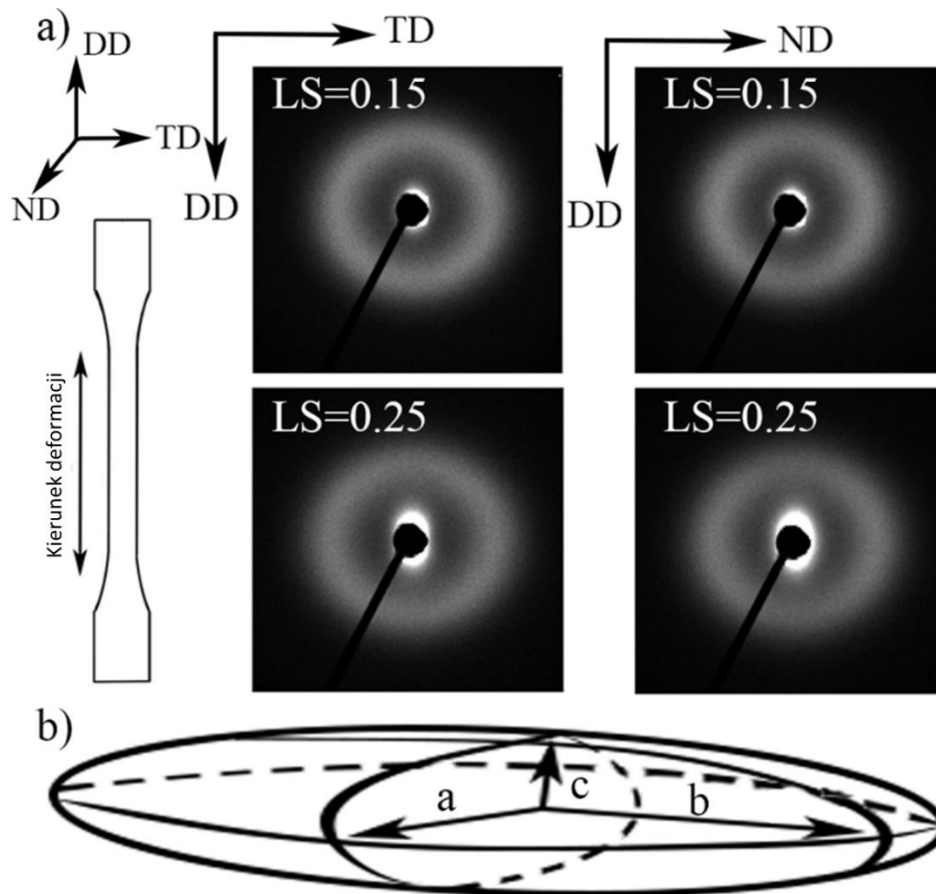
Zmiany średniego czasu życia orto-pozytu (τ_3) i jego dyspersji (σ_3) są bezpośrednio skorelowane ze zmianami wielkości porów swobodnej objętości komponentu amorficznego. Na Rys. 5a zamieszczono znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości polietylenu oraz próbek odkształconych do wybranych wartości LS. Ponadto na Rys. 5b zamieszczono znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości odkształconych próbek HDPE po odjęciu rozkładu dla próbki przed deformacją. Analiza zaprezentowanych danych jednoznacznie wskazuje na przesuwanie się maksimów rozkładów w kierunku niższych wartości wraz ze wzrostem wartości LS oraz formowanie frakcji porów o większych rozmiarach (przy LS 0.15 i wyższych). Z Rys. 5b wynika ponadto, że względny udział porów swobodnej objętości o mniejszych rozmiarach był istotnie większy, co wyraźnie wskazuje, że średnia gęstość „upakowania” molekularnego obszarów amorficznych w analizowanym zakresie odkształceń lokalnych, ulegała zwiększeniu. Jedynie w przypadku obszarów amorficznych zlokalizowanych pomiędzy lamelami zorientowanymi prostopadle do kierunku rozciągania, proces deformacji prowadził do zwiększenia średnicy porów swobodnej objętości na skutek zwiększenia odległości międzylamelarnych oraz obecności zjawiska kawitacji.

Stwierdzono, że podczas odkształcania polietylenu, na początkowych etapach jego deformacji, tj. do LS wynoszącego 0.04, zmiana wartości LP powodowana jest wyłącznie zmianą grubości warstw amorficznych. W przypadku większych odkształceń wzrostowi lub spadkowi wartości długiego okresu dla lameli zorientowanych odpowiednio prostopadle lub równoległe do kierunku odkształcenia towarzyszy podobny trend zmian w grubości warstw amorficznych i krystalicznych. Otrzymane wyniki wskazują, że do LS wynoszącego 0.04 deformacja zachodzi

głównie w obszarach nieuporządkowanych, natomiast powyżej tej wartości zarówno składowa amorficzna, jak i krystaliczna aktywnie uczestniczą w procesie odkształcania.

Na przykładzie próbki odkształconej do $LS=0.15$ i przeprowadzonej analizy profili rozproszeniowych SAXS z zastosowaniem funkcji korelacji wykazano, że zmianie wartości długiego okresu, względem próbki nieodkształconej dla populacji lamel zorientowanych prostopadle do kierunku deformacji towarzyszy wzrost grubości warstw amorficznych (t_a) o 0.9 nm (z 5.2 nm na 6.1 nm). Zwiększenie grubości t_a spowodowało w tych warstwach zwiększenie średniej objętości porów swobodnej objętości z 0.116 nm^3 na 0.339 nm^3 (linia przerywana, Rys. 5c). Z kolei zmniejszenie t_a z 5.3 nm na 5.0 nm w przypadku populacji lamel zorientowanych równoległe do kierunku odkształcenia, skutkowało obniżeniem średniej objętości porów do 0.0425 nm^3 (linia przerywana, Rys. 5b). Wyniki SAXS i PALS wskazały, że ewolucja rozmiaru porów swobodnej objętości indukowana deformacją ma charakter stopniowy, proporcjonalny do obserwowanych zmian grubości warstw amorficznych. Jednocześnie, na podstawie pomiarów PALS (Rys. 5c) pokazano, że przy lokalnym odkształceniu $LS=0.15$ nowa frakcja porów o największych rozmiarach ma średni promień $\sim 0.41 \text{ nm}$ ($\sim 0.30 \text{ nm}^3$). Pojawienie się frakcji porów o większej objętości miało miejsce dokładnie w momencie inicjacji zjawiska kawitacji (analiza obrazów rozproszeniowych SAXS, Rys. 3), zatem stwierdzono, że wyznaczony promień porów może odpowiadać co najmniej jednemu z wymiarów wyraźnie asymetrycznych porów kawitacyjnych.

Ocena rozmiaru kawitacji dla próbki odkształconej do $LS=0.15$ (Rys. 6a) poprzez wyznaczenie z badań rentgenowskich ich promienia żyrcji (R_g) wykazała obecność pięciu populacji dziur o promieniach: 9.1, 11.3, 14.5, 18.0 i 19.1 nm. Najliczniejszą populację stanowiły kawitacje o $R_g=9.1 \text{ nm}$, a średni promień żyrcji wynosił około 11.9 nm. Analiza porównawcza obrazów SAXS (Rys. 6a) zebranych w kierunku normalnym do powierzchni próbki (DD-TD) i w kierunku poprzecznym (DD-ND) pokazała, że kawitacje mają elipsoidalny kształt, przy czym rozmiar dziur wzdłuż osi a i b jest porównywalny (Rys. 6b). Zakładając, że rozmiar kawitacji wzdłuż krótkiej osi (oś c) nie może być większy od grubości warstw amorficznych, to w przypadku próbki odkształconej do $LS=0.15$, dla której grubość obszarów amorficznych pomiędzy lamelami zorientowanymi prostopadle do kierunku deformacji wynosiła 6.1 nm, promień kawitacji wzdłuż niniejszej osi c nie powinien przekroczyć wartości $\approx 3 \text{ nm}$. Wartość ta znajdowała się w zakresie detekcji metody PALS. Przyjęto zatem, że promień porów o największych rozmiarach ($\approx 0.41 \text{ nm}$, Rys. 5c) odpowiada de facto promieniowi kawitacji wzdłuż ich najkrótszej osi (oś c, Rys. 6b).



Rys. 6. Obrazy rozproszeniowe SAXS zarejestrowane próbek HDPE odkształconych do LS=0.15 oraz LS=0.25 (a). Schemat poru kawitacyjnego (b) [D1].

Na podstawie zależności $a = b = \sqrt{\frac{5R_g^2 - c^2}{2}}$ (13) [50] wyznaczono rzeczywisty rozmiar kawitacji wzdłuż osi a i b dla populacji dziur o $R_g=11.9$ nm, który wyniósł 18.8 nm. Następnie wyznaczono współczynnik kształtu porów kawitacyjnych w momencie ich formowania, który wyniósł ≈ 45 . Wykazano ponadto, że dotychczasowe metody oceny rozmiarów kawitacji, bazujące na założeniu, że ich rozmiar wzdłuż osi c jest równy grubości warstw amorficznych, prowadzą w rzeczywistości do niedoszacowania anizotropii kształtu dziur w momencie ich formowania.

Analogiczne obliczenia dla próbki polietylenu odkształconej do LS=0.25 wskazały na obecność populacji dziur o następujących promieniach (R_g) i względnym ich udziale: 8.0 nm (0.31), 10.8 nm (0.39), 12.5 nm (0.18), 14.1 nm (0.08) i 19.2 nm (0.03). Na podstawie średniej wartości R_g kawitacji (10.6 nm) oraz średniego promienia frakcji porów o największych rozmiarach wyznaczonego z pomiarów PALS (0.42 nm) oszacowano rozmiar dziur wzdłuż osi a i b, który wyniósł 16.9 nm. Stwierdzono tym samym, że przy wyższej wartości lokalnego

odkształcenia, współczynnik kształtu porów kawitacyjnych uległ zmniejszeniu do ≈ 40 , co powodowane było głównie stopniową reorientacją struktury lamelarniej polietylenu.

Na podstawie średniego czasu życia pozytonów (τ_2), który w analizowanym zakresie odkształceń utrzymywał się na stałym poziomie stwierdzono, że średnie odległości międzypłaszczyznowe w kryształach polietylenu nie ulegają zmianie podczas jednoosiowego rozciągania. Badania rentgenowskie potwierdziły powyższe obserwacje. Wykorzystując technikę WAXS pokazano bowiem, że względne zmiany położenia sygnału pochodzącego od płaszczyzny krystalograficznej (200), w dwóch charakterystycznych kierunkach: równoległe oraz prostopadle do kierunku odkształcania, nawet po aktywacji mikromechanizmów deformacji plastycznej kryształów są stosunkowo niewielkie (zmiany odległości międzypłaszczyznowych nie przekraczają 1%) i wzajemnie się kompensują.

Wyraźną zmianę zaobserwowano natomiast w wartościach dyspersji czasu życia pozytonów (σ_2) w funkcji lokalnego odkształcenia, przy czym najwyższy spadek parametru σ_2 odnotowano w zakresie $LS=0.12-0.19$. Analiza zmian szerokości połówkowych sygnałów rentgenowskich dla wybranych populacji płaszczyzn krystalograficznych na różnych etapach odkształcania pozwoliła, z wykorzystaniem równania Scherrer-a (4), na wyznaczenie wielkości kryształitów (fragment kryształu lamelarnego o niezaburzonej strukturze krystalograficznej) w kierunku normalnym do danej populacji płaszczyzn. Wykazano, że wielkości kryształitów polietylenu przed deformacją dla populacji płaszczyzn krystalograficznych (110) i (200) wynoszą odpowiednio 31.3 i 22.6 nm (niezależnie od kierunku, tj. 0° , 45° , 90°). Wielkości te w zakresie analizowanych odkształceń zmniejszają się stopniowo, np. dla płaszczyzny krystalograficznej (200) wzdłuż kierunku odkształcania (0°), przy lokalnym odkształceniu wynoszącym 0.26, zaobserwowano zmniejszenie początkowego rozmiaru kryształitów o 10%. Zmniejszenie wielkości kryształitów można wytłumaczyć względnym, niewielkim przemieszczaniem się (poślizgiem) sąsiednich bloków krystalicznych w obrębie poszczególnych lamel bez ich dezintegracji. Proces taki prowadził do zmniejszenia liczby defektów strukturalnych w obrębie kryształów. To z kolei tłumaczyło spadek dyspersji czasu życia pozytonów (σ_2) wraz ze wzrostem odkształcenia lokalnego - struktura komponentu krystalicznego stawała się bardziej „jednorodna”.

3.2.2. Wpływ mikrostruktury polipropylenu na przebieg procesu jego plastycznej deformacji

Technikę PALS wykorzystano następnie do określenia wpływu czynników strukturalnych (grubość kryształów/stopień krystaliczności, struktura fazy amorficznej) na przebieg plastycznej deformacji polipropylenu, ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w obszarze

swobodnej objętości komponentu amorficznego. Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki zostały opisane w pracy D2.

Podstawowe parametry strukturalne próbek polipropylenu o zróżnicowanej mikrostrukturze, przygotowanych poprzez zastosowanie różnej historii termicznej, bądź dodatkowy etap modyfikacji (Rozdział 3.1.2.), wyznaczone metodami DSC i SAXS, zawarto w Tabeli 1. Wyniki badań kalorymetrycznych oraz rentgenowskich pokazały, że próbki PPa i PPic, charakteryzują się wyższym stopniem krystaliczności oraz większą grubością kryształów lamelarnych, w porównaniu do referencyjnego polipropylenu. Historia termiczna nie wpływała natomiast mierzalnie na grubość warstw amorficznych polimeru. Wykazano ponadto, że wzrost stopnia krystaliczności w przypadku próbki PPnon zachodził podczas procesu modyfikacji obszarów amorficznych prowadzonego przez okres co najmniej 170h w podwyższonej temperaturze.

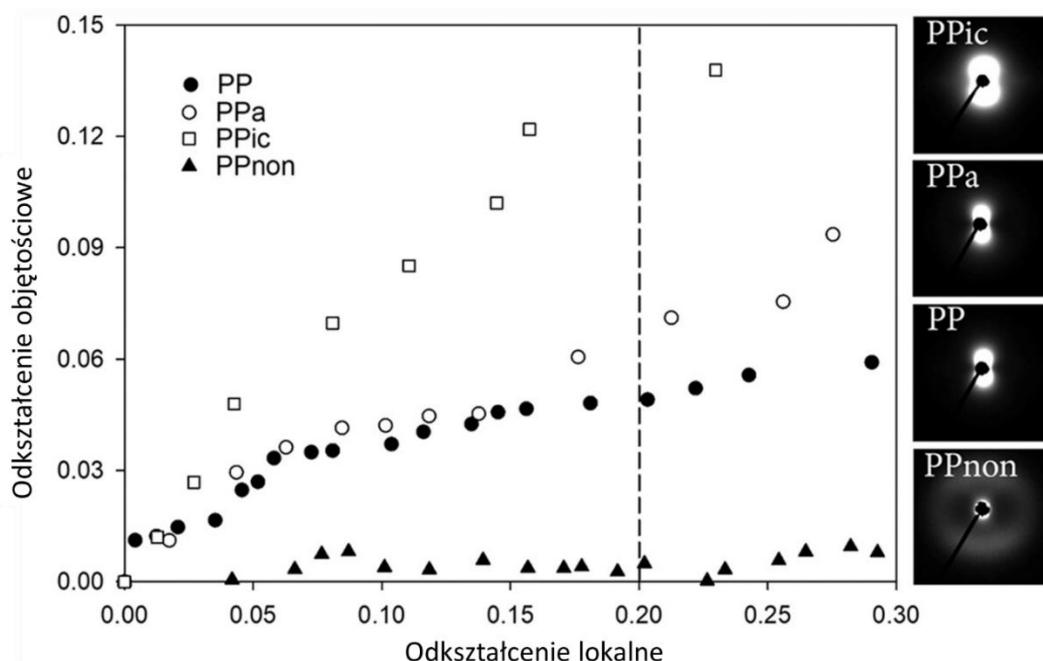
W oparciu o pomiary PALS określono wpływ mikrostruktury polipropylenu na anihilację swobodną oraz anihilację „pick-off” orto-pozytu (o-Ps), określaną odpowiednio przez średni czas życia (τ_2 oraz τ_3) oraz dyspersję czasu życia (σ_2 oraz σ_3). Dla próbek PPa, PPic i PPnon, w porównaniu do referencyjnego PP, zaobserwowano zmniejszenie średniego czasu życia τ_2 oraz wzrost średniego czasu życia τ_3 . Obserwowane zmiany w wartościach czasu życia o-Ps (τ_3), szczególnie w przypadku próbki PPnon, stanowiły dodatkowe potwierdzenie bezpośredniej korelacji pomiędzy niniejszym parametrem a średnią wielkością porów swobodnej objętości w obszarach amorficznych. Z wcześniejszych prac [30], [42] wynikało bowiem, że nonadekan w układach polipropylen/nonadekan jest zlokalizowany preferencyjnie w obszarach nieuporządkowanych polimeru. Badania rentgenowskie przeprowadzone dla układu PP/nonadekan dodatkowo potwierdziły powyższe obserwacje. Precyzyjna analiza profili rentgenowskich WAXS wykazała przesunięcie sygnału pochodzącego od komponentu amorficznego w kierunku niższych wartości kąta 2θ , co wskazywało na zwiększenie odległości pomiędzy makrocząsteczkami bądź ich fragmentami w warstwach amorficznych, a więc wzrost średniego rozmiarów porów swobodnej objętości (co zaobserwowano w PALS-ie).

Wykazano również, że parametr τ_2 definiuje komponent krystaliczny polimeru. Na podstawie profili WAXS zebranych dla populacji płaszczyzn krystalograficznych (110) i (040) oraz przeprowadzonych obliczeń z wykorzystaniem prawa Bragg-a i równania Scherrer-a (4), wykazano, że odległości międzypłaszczyznowe w kryształach dla próbek PPa, PPic i PPnon zmniejszały się w porównaniu do referencyjnego PP, natomiast wielkość kryształitów ulegała wyraźnemu zwiększeniu. Obserwowane zmiany świadczyły z kolei o zmniejszeniu ogólnej liczby defektów strukturalnych w kryształach, a tym samym poprawie ich „doskonałości”. W rezultacie

proces swobodnej anihilacji pozytonów w takich kryształach zachodził szybciej, a wartość odpowiedniego parametru (τ_2) malała.

Na podstawie wyników badań właściwości mechanicznych uzyskanych podczas jednoosiowego rozciągania próbek z szybkością $3.3 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ ($T=20 \text{ }^\circ\text{C}$) wykazano, że granica plastyczności polipropylenu referencyjnego (PP) obserwowana jest przy odkształceniu inżynierskim na poziomie 15-17%, tj. przy odkształceniu lokalnym 0.13-0.17. Pierwszy sygnał od porów kawitacyjnych na obrazach rozproszeniowych SAXS zaobserwowano przy lokalnym odkształceniu wynoszącym 0.10. Wzrostowi wartości LS towarzyszył wyraźny wzrost intensywności zjawiska kawitacji. Asymetryczność sygnału rozproszeniowego wskazywała z kolei na elipsoidalny kształt porów kawitacyjnych (analogicznie jak w przypadku HDPE, Rys. 6b), podczas gdy jego koncentracja w obszarach biegunowych sugerowała orientację ich dłuższej osi prostopadle do kierunku odkształcania [31].

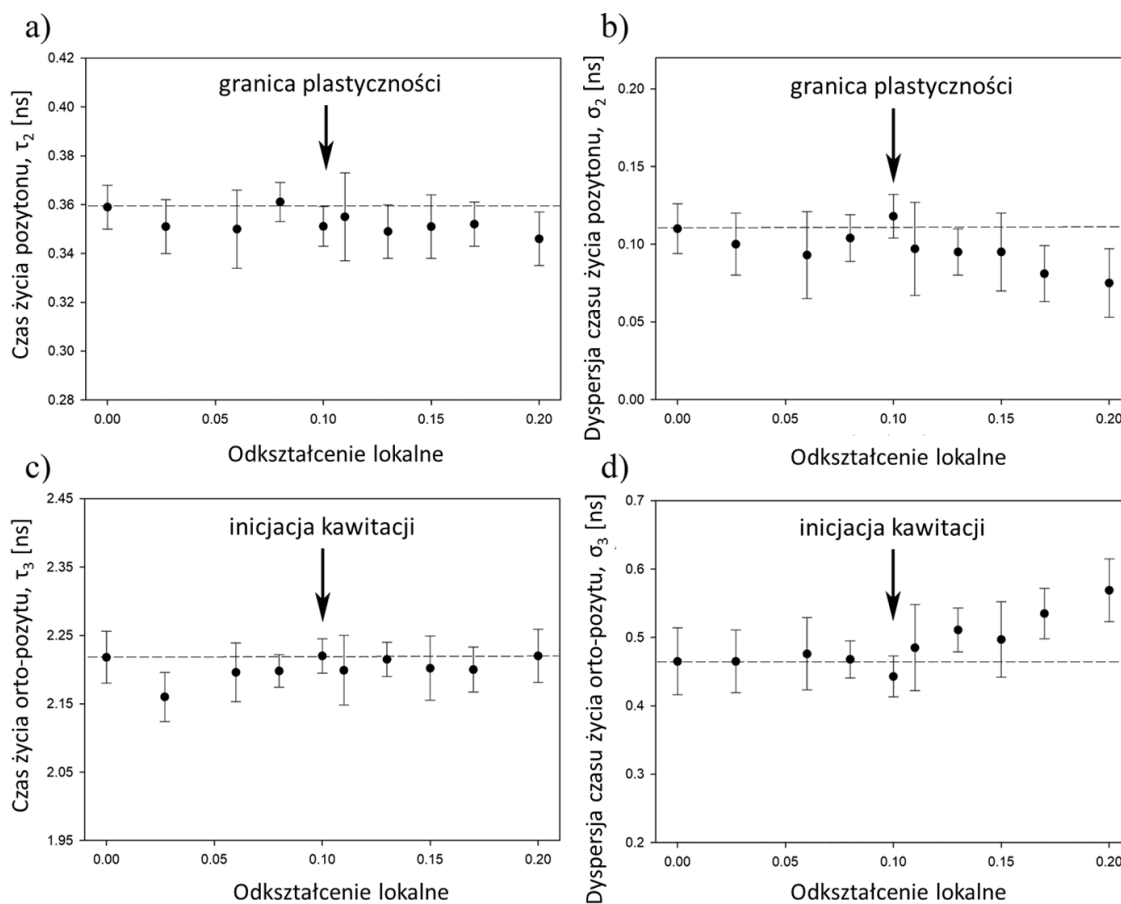
Wyniki badań rentgenowskich (SAXS) oraz pomiarów odkształcenia objętościowego (V_s) w funkcji lokalnego odkształcenia próbek polipropylenu o zróżnicowanej mikrostrukturze (PP, PPa, PPic i PPnon) potwierdziły wyraźne różnice w intensywnościach inicjowanego w analizowanych materiałach zjawiska kawitacji (Rys. 7).



Rys. 7. Zależność odkształcenia objętościowego od odkształcenia lokalnego dla analizowanych polipropylenów. Obrazy rozproszeniowe SAXS dla próbek odkształconych do LS=0.20. Kierunek deformacji: wertykalny [D2].

Dane zaprezentowane na Rys. 7 wskazywały, że w przypadku polipropylenu referencyjnego (PP) wzrost odkształcenia objętościowego, związany z procesem powstawania nano-/mikrodziur w materiale podczas jego jednoosiowego rozciągania, jest obserwowany powyżej lokalnego odkształcenia wynoszącego 0.05. Analiza danych zamieszczonych na Rys. 7 potwierdziła ponadto istotny wpływ mikrostruktury PP na proces formowania kawitacji, przy czym największe zmiany w intensywności tego zjawiska zaobserwowano dla materiału PPic oraz PPnon. W przypadku próbki PPic odkształconej do $LS=0.20$ wzrost odkształcenia objętościowego, wskutek powstawania dziur, był trzykrotnie wyższy niż w przypadku referencyjnego PP. Obserwowany efekt wynikał z wyraźnej różnicy w grubości kryształów lamelarnych, która w próbce PPic była o około 60% większa niż w materiale referencyjnym (PP). W przypadku materiału PPnon nie zaobserwowano wzrostu odkształcenia objętościowego w całym analizowanym zakresie LS , co wskazywało na całkowite wytłumienie zjawiska kawitacji na skutek zmian mikrostruktury fazy amorficznej [30], [42]. Obrazy rozproszeniowe SAXS zaprezentowane na Rys. 7 dla próbek odkształconych do $LS=0.20$ potwierdziły omówiony wpływ historii termicznej/modyfikacji na intensywność zjawiska kawitacji.

Przed przystąpieniem do pomiarów PALS, dla wszystkich analizowanych materiałów zoptymalizowano siłę docisku elementów mocujących próbki w uchwytach (dla próbek odkształconych do $LS=0.20$). Dla materiałów PP, PPa i PPic wartość momentu obrotowego dobrano analogicznie jak w przypadku HDPE, poprzez porównanie intensywności zjawiska kawitacji na obrazach SAXS zarejestrowanych metodami *in situ* i *pseudo in situ*. W przypadku materiału niekawitującego, PPnon, optymalizację siły docisku przeprowadzono w oparciu o pomiary zmian wartości długiego okresu wyznaczone z profili SAXS zarejestrowane w trybie *in situ* i *pseudo in situ*. Ustalono siłę docisku elementów mocujących wynoszącą 6.0 in.lb dla PP, PPa i PPic. W przypadku PPnon wartość tego parametru wynosiła 5.4 in.lb.



Rys. 8. Średnie czasy życia (τ_2 , τ_3) i ich dyspersje (σ_2 , σ_3) dla referencyjnego polipropylenu (PP) w funkcji lokalnego odkształcenia LS=0.00-0.20. Linia przerywana przedstawia wartość odpowiedniego parametru dla próbki niezdeformowanej [D2].

Analizę indukowanej deformacją ewolucji struktury komponentu krystalicznego referencyjnego polipropylenu (PP) przeprowadzono na podstawie wyznaczonych z pomiarów PALS parametrów τ_2 oraz σ_2 (Rys. 8a,b). Średnia wartość czasu życia pozytonów (τ_2) dla odkształconych próbek PP w zakresie LS=0-0.20, podobnie jak w przypadku wcześniej analizowanego HDPE, nie uległa istotnej zmianie. Z wykorzystaniem techniki WAXS wykazano niewielkie zmiany odległości międzyplaszczynowych (rzędu 1-2%) dla płaszczyzn krystalograficznych (040), (110) i (130) w funkcji LS, dla populacji lamel zorientowanych równoległe, diagonalnie i prostopadłe do kierunku deformacji. Ze względu na nieznaczny zakres obserwowanych zmian odległości międzyplaszczynowych, jak również efekt kompensacji (zmniejszania i zwiększania odległości międzyplaszczynowych w zależności od orientacji kryształów względem kierunku deformacji), parametr τ_2 w badanym zakresie wartości LS utrzymywał się na stałym poziomie. Stwierdzono również, że dyspersja czasu życia pozytonów (σ_2) jest parametrem zdecydowanie bardziej wrażliwym na aktywację mikromechanizmów

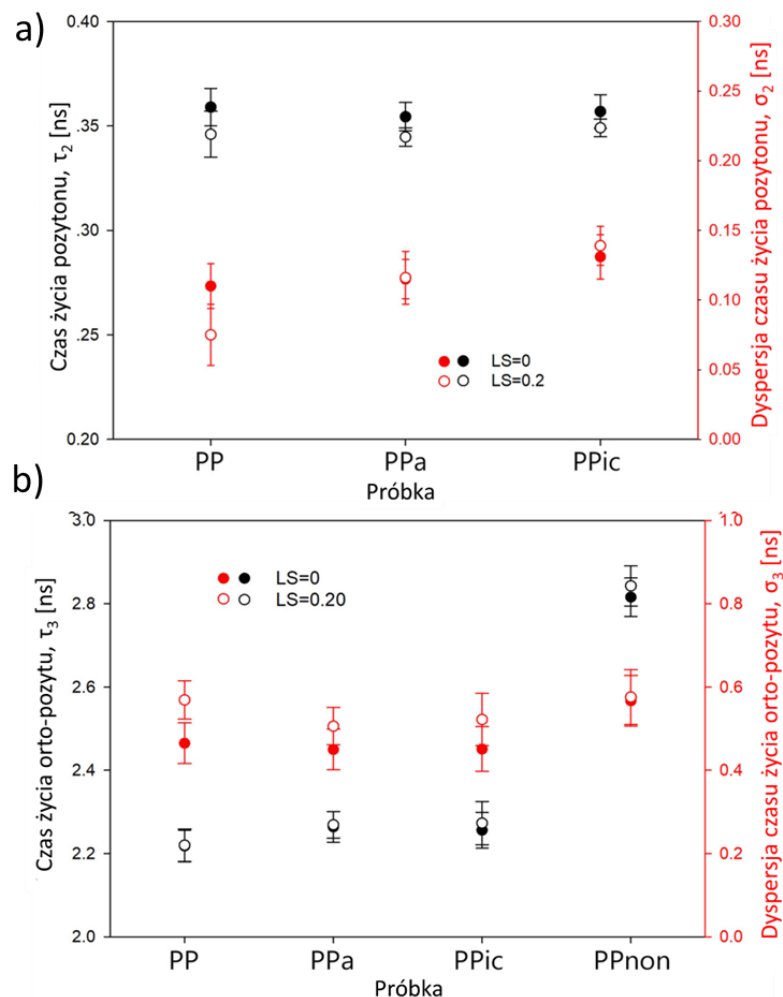
deformacji plastycznej kryształów. Wykazano, że za spadek wartości σ_2 obserwowany powyżej makroskopowej granicy plastyczności, odpowiedzialny był proces przemieszczania się niewielkich bloków krystalicznych w obrębie lameli prowadzący do zmniejszenia średniej wielkości kryształitów. Efekt ten był obserwowany dla szeregu płaszczyzn krystalograficznych bez względu na analizowany kierunek względem kierunku deformacji. Dla populacji płaszczyzn krystalograficznych (040), (110) i (130) przy lokalnym odkształceniu wynoszącym 0.25 obserwowane zmniejszenie wielkości kryształitów sięgało odpowiednio 15-20%, 15-30% i 15-20% ich początkowej wartości. W efekcie powyższych procesów dochodziło do redukcji ogólnej liczby defektów strukturalnych występujących w komponencie krystalicznym a w konsekwencji spadku wartość parametru τ_2 .

Analiza czasów życia orto-pozytu (τ_3 , Rys. 8c) pokazała, że w badanym zakresie odkształceń wartość tego parametru początkowo maleje (osiąga minimum przy $LS=0.03$), po czym nieznacznie wzrasta, nie przekraczając jednocześnie wartości obserwowanej dla próbki nieodkształconej. Wykazano, że w zakresie $LS=0.00-0.20$ początkowy wyraźny spadek wartości τ_3 , przy jednoczesnym wzroście wartości odkształcenia objętościowego, jest spowodowany zmianą kształtu porów swobodnej objętości, z izotropowych (sferycznych) na anizotropowe (elipsoidalne). Z kolei, brak wzrostu wartości czasu życia o-Ps po zainicjowaniu zjawiska kawitacji (pomimo znacznego wzrostu odkształcenia objętościowego) jest związany z silnie anizotropowym, elipsoidalnym kształtem porów kawitacyjnych w momencie ich powstawania. Anihilacja orto-pozytu wzdłuż krótszej osi poru kawitacyjnego (oś c, Rys. 6b) jest bowiem bardziej prawdopodobna niż wzdłuż osi a lub b przez co wymiary te pozostają poza detekcją techniki PALS. Zaobserwowano również, że zjawisko kawitacji istotnie wpływa na wartość dyspersji czasu życia orto-pozytu (σ_3 , Rys. 8d). W przypadku próbek polipropylenu odkształconych do $LS=0.10$ i wyższych, czemu towarzyszy także inicjowanie zjawiska kawitacji, obserwuje się bowiem wyraźny wzrost wartości σ_3 . Analiza znormalizowanych rozkładów wielkości porów swobodnej objętości dla referencyjnego PP, tak jak w przypadku wcześniej omówionego HDPE, wskazywała na stopniowe przesuwanie się maksimum rozkładów w kierunku niższych wartości, a dla $LS=0.08$ i wyższych, procesowi temu towarzyszyło dodatkowo formowanie się nowej frakcji porów o większych rozmiarach.

Wyniki badań z wykorzystaniem techniki SAXS pokazały, że za zmiany obserwowane na poziomie objętości swobodnej fazy amorficznej odpowiadają głównie indukowane odkształceniem zmiany odległości międzylamelarnych. Podczas jednoosiowego rozciągania polipropylenu można bowiem zauważyć wyraźną zmianę wartości długiego okresu, przy czym charakter zmian zależy od analizowanego kierunku względem kierunku deformacji. Dla lamel zorientowanych prostopadle (90°) lub równolegle (0°) do kierunku odkształcenia wraz

ze wzrostem wartości lokalnego odkształcenia obserwuje się odpowiednio wzrost lub zmniejszenie wartości długiego okresu. Niniejszym zmianom w zależności od analizowanego kierunku towarzyszą analogiczne zmiany grubości komponentu amorficznego, co potwierdziły wyniki analizy profili SAXS z wykorzystaniem funkcji korelacji. Wyniki pomiarów SAXS oraz zmiany zaobserwowane w odkształceniu objętościowym i parametrach τ_3/σ_3 wskazywały, że proces tworzenia się porów kawitacyjnych następuje na skutek lokalnej utraty integralności/ciągłości warstw amorficznych.

Badania wpływu mikrostruktury polipropylenu (PPa, PPic, PPnon w stosunku do PP) na przebieg procesu jego odkształcania z wykorzystaniem techniki PALS przeprowadzono w zakresie LS=0-0.20. Na Rys. 9a przedstawiono średnie czasy życia pozytonów τ_2 oraz ich dyspersje σ_2 dla nieodkształconych i zdeformowanych do LS=0.20 próbek PP, PPa i PPic.



Rys. 9. Średnie czasy życia (τ_2 , τ_3) i ich dyspersje (σ_2 , σ_3) dla nieodkształconych i zdeformowanych do LS=0.20 próbek polipropylenu o zróżnicowanej mikrostrukturze [D2].

Wartości τ_2 dla materiałów PPa i PPic przy odkształceniu lokalnym wynoszącym 0.20, podobnie jak w przypadku próbki PP, były nieznacznie niższe niż wartości zarejestrowana dla odpowiedniego materiału nieodkształconego. Historia termiczna materiału polimerowego nie wpływała zatem na wartość parametru τ_2 . Wzrost stopnia krystaliczności/grubości kryształów lamelarnych polipropylenu wpływała natomiast na indukowaną odkształceniem zmianę dyspersji czasu życia pozytonów. Zaobserwowano, że proces przemieszczania się bloków krystalicznych, który w materiale referencyjnym (PP) prowadził do redukcji ogólnej liczby defektów strukturalnych w obrębie komponentu krystalicznego, czego efektem był spadek wartości σ_2 , w materiałach o grubszych, mniej zdefektowanych kryształach (PPa, PPic) zachodził w ograniczonym stopniu (brak istotnej zmiany parametru σ_2).

Analiza zaprezentowanego na Rys. 9b średniego czasu życia orto-pozytu τ_3 i jego dyspersji σ_3 dla nieodkształconych i zdeformowanych do LS=0.20 materiałów polipropylenowych o zróżnicowanej mikrostrukturze wskazuje, że zjawisko kawitacji istotnie wpływa przede wszystkim na wartość parametru σ_3 . Wykazano, że w przypadku polipropylenu niekawitującego (PPnon) wartość tego parametru dla próbki nieodkształconej i zdeformowanej do LS=0.20 nie ulega mierzalnej zmianie. Z kolei w przypadku materiałów kawitujących (PP, PPa, PPic) wartości σ_3 dla lokalnego odkształcenia wynoszącego 0.20 są wyraźnie większe. Różnica w wartości σ_3 w analizowanych materiałach pomimo znaczącej różnicy w intensywności zjawiska kawitacji (Rys. 7), utrzymywała się na podobnym poziomie. Efekt ten wskazywał, że początkowy rozmiar porów kawitacyjnych wzdłuż krótszej osi (oś c, Rys. 6 b) dla próbek PP, PPa oraz PPic był zbliżony. Efekt ten powodowany był porównywalną grubością warstw amorficznych w analizowanych materiałach przed procesem deformacji (Tabela 1).

3.2.3. Wpływ temperatury i szybkości odkształcenia na mikromechanizmy deformacji plastycznej polietylenów

Zbadano indukowaną deformacją ewolucję swobodnej objętości fazy amorficznej polietylenu wysokiej (HDPE) i niskiej (LDPE) gęstości w funkcji temperatury (-30-70 °C) oraz szybkości odkształcania (3.3×10^{-2} - 3.3×10^{-4} s⁻¹). Przeprowadzone badania i uzyskane wyniki zostały zaprezentowane w pracy D3.

Ze względu na brak danych rentgenowskich z pomiarów *in situ* dla polietylenów deformowanych w ww. zakresie temperatur oraz szybkości odkształcania, opracowana została alternatywna metoda optymalizacji siły docisku próbek w uchwytach do pomiarów PALS. W tym celu wykorzystano precyzyjne pomiary wartości LS dla próbki zamontowanej w maszynie wytrzymałościowej, porównując je do wartości LS zarejestrowanych dla próbki w uchwycie. Zaproponowana metoda została dodatkowo zweryfikowana poprzez optymalizację siły docisku

dla wyżej opisanego HDPE deformowanego w temperaturze pokojowej z prędkością $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Wyniki otrzymane przy użyciu obu metod były zbliżone (5.6 in.lb.). W oparciu o pomiary wartości LS oraz analizę obrazów rozproszeniowych SAXS dodatkowo weryfikowano dobraną siłę docisku próbek w uchwytach w funkcji czasu, celem ograniczenia procesów relaksacji zachodzących w komponentcie amorficznym/krystalicznym polimeru po deformacji. Na podstawie przeprowadzonych analiz wyznaczone zostały optymalne wartości siły docisku, które dla HDPE wynosiły odpowiednio: 5.4 in.lb ($T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), 6.4 in.lb ($T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$), 7.2 in.lb ($T=-30 \text{ }^\circ\text{C}$, $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), 4.2 in.lb ($T=70 \text{ }^\circ\text{C}$, $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), oraz dla LDPE: 4.8 in.lb ($T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) i 5.0 in.lb ($T=-30 \text{ }^\circ\text{C}$, $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$).

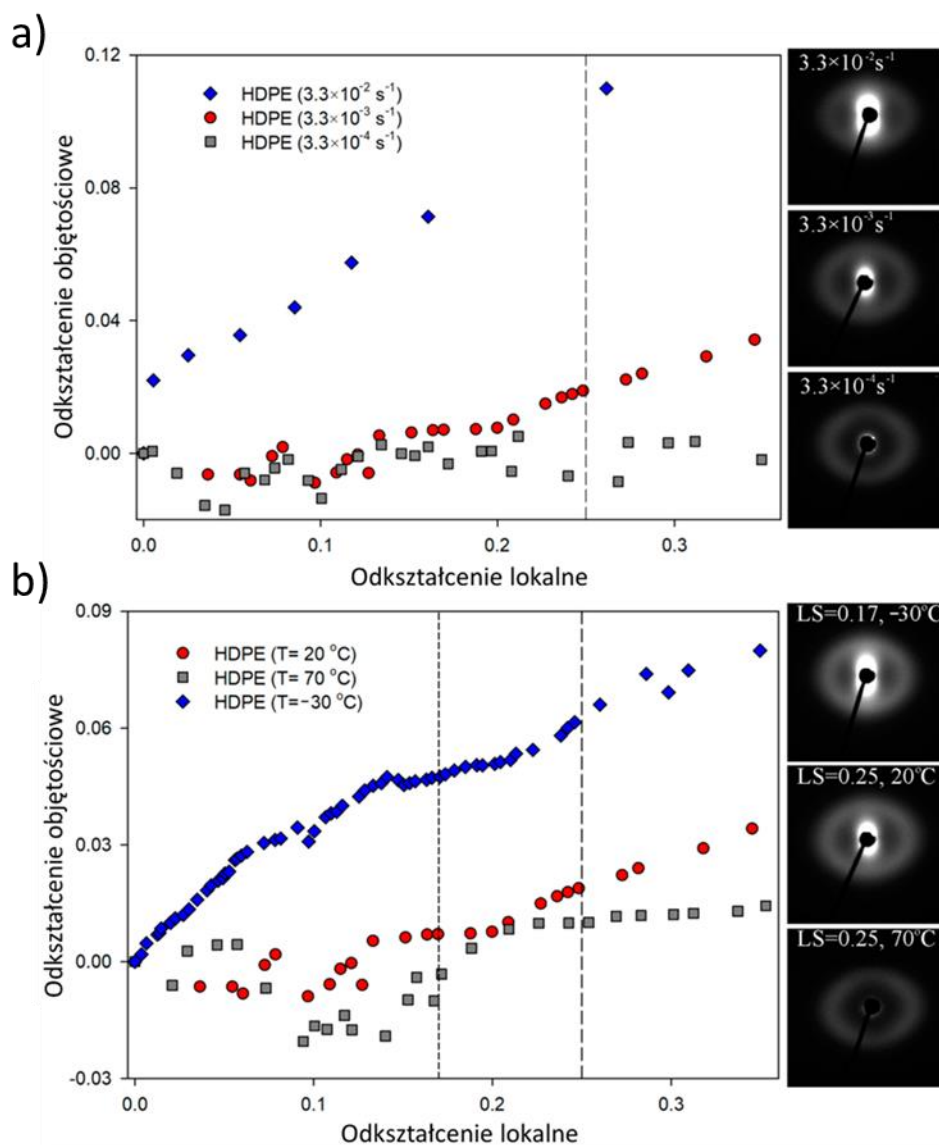
Wpływ warunków eksperymentalnych (temperatura, szybkość odkształcania) na proces deformacji (w trybie jednoosiowego rozciągania) został przebadany zarówno w przypadku HDPE, jak i LDPE. W warunkach eksperymentalnych przyjętych za standardowe (temperatura deformacji $20 \text{ }^\circ\text{C}$, szybkość odkształcania $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) deformacji HDPE towarzyszył proces mikroszyjkowania oraz zjawisko kawitacji. W przypadku LDPE, deformacja zachodziła homogenicznie wzdłuż całego odcinka pomiarowego i nie dochodziło do inicjowania zjawiska kawitacji.

Zmiana warunków eksperymentalnych istotnie wpływała na odpowiedź mechaniczną analizowanych polietylenów. Wzrost szybkości deformacji bądź obniżenie temperatury w przypadku HDPE powodowało znaczne zwiększenie naprężenia na granicy plastyczności oraz intensyfikację zjawiska kawitacji. Tymczasem, podczas deformacji w temperaturze $70 \text{ }^\circ\text{C}$ bądź przy obniżonej szybkości rozciągania ($3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$) obserwowano całkowite wytłumienie zjawiska kawitacji. LDPE wykazywał zbliżony charakter zmian wartości naprężenia na granicy plastyczności przy zmianie warunków eksperymentalnych. Jednocześnie, w analizowanym zakresie warunków eksperymentalnych, jednoosiowe rozciąganie LDPE zachodziło w sposób homogeniczny, bez mikroszyjkowania. Dodatkowo, zmiany temperatury/szybkości odkształcania w zakresie analizowanym w pracy D3 nie prowadziły do inicjowania zjawiska kawitacji podczas deformacji polietylenu niskiej gęstości.

Wpływ temperatury i szybkości deformacji na obecność/intensywność zjawiska kawitacji towarzyszącemu odkształcaniu HDPE i LDPE zweryfikowano dodatkowo z wykorzystaniem pomiarów odkształcenia objętościowego. Z zaprezentowanych poniżej zależności (Rys. 10a) wyraźnie wynika, że zarówno temperatura, jak i szybkości deformacji miały znaczący wpływ na charakter zmian odkształcenia objętościowego w funkcji LS podczas procesu jednoosiowego rozciągania HDPE. W przypadku HDPE odkształconego z szybkością $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ dynamika przyrostu objętości była największa. Przebieg zmian odkształcenia objętościowego dla HDPE odkształcanego z szybkością $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ i $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ początkowo był zbliżony. Dopiero powyżej

LS=0.13, wartości odkształcenia objętościowego zaczęły wyraźnie rosnać w przypadku materiału deformowanego z szybkością $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ przy braku zmian wartości tego parametru dla materiału odkształcanego z szybkością $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Niniejsza zależność wyraźnie świadczyła o braku kawitacji podczas jednoosiowego rozciągania HDPE przy najniższej analizowanej w pracy szybkości odkształcania.

Korelacja pomiędzy wartością odkształcenia objętościowego a LS w funkcji temperatury deformacji wskazywała na wyraźny wpływ tego parametru na obecność oraz intensywność zjawiska kawitacji (Rys. 10 b). HDPE deformowany w $T = -30 \text{ }^\circ\text{C}$ w całym analizowanym zakresie LS charakteryzował się znacząco wyższymi wartościami odkształcenia objętościowego w porównaniu do materiałów analizowanych w wyższych temperaturach. W przypadku HDPE odkształcanego w podwyższonej temperaturze ($70 \text{ }^\circ\text{C}$) nie zaobserwowano mierzalnych zmian wartości odkształcenia objętościowego w funkcji LS, co świadczyło o braku zjawiska kawitacji.

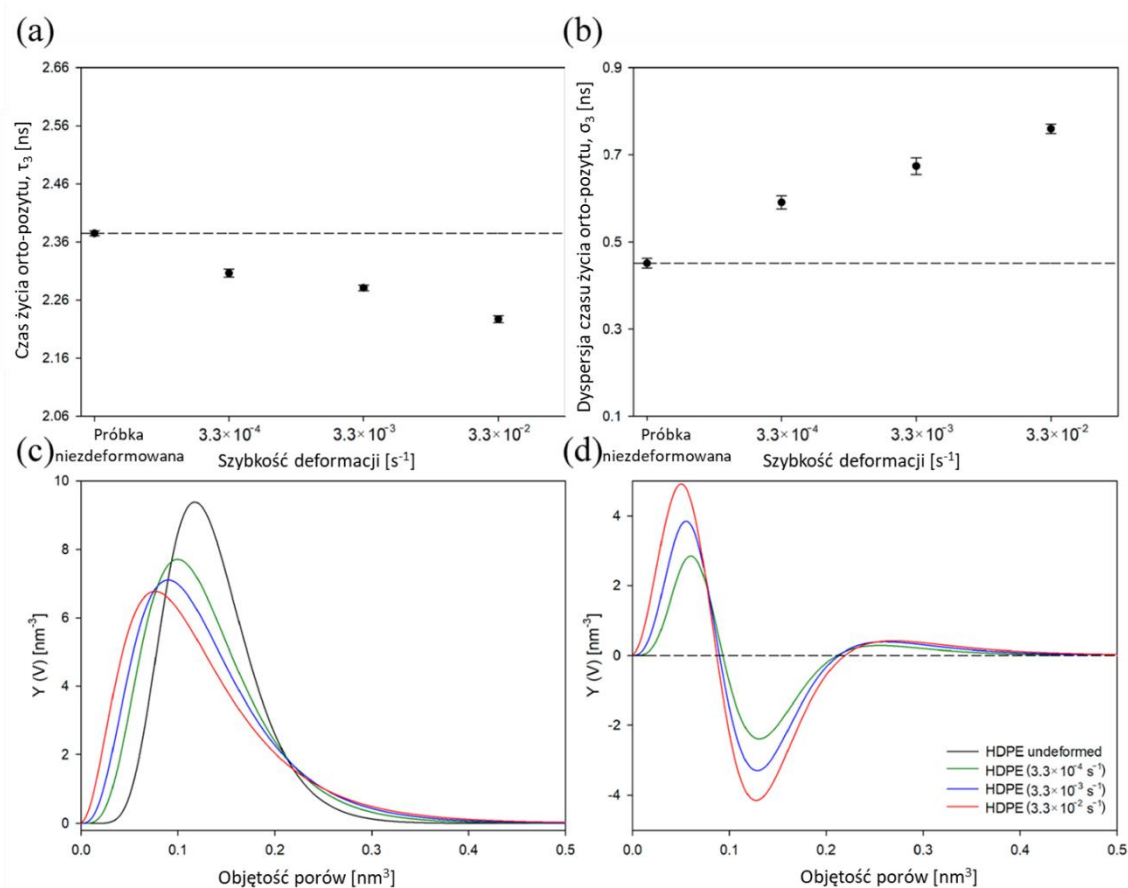


Rys. 10. Zależność odkształcenia objętościowego od LS dla HDPE w funkcji: szybkości deformacji (a) oraz temperatury deformacji (b). Obrazy rozproszeniowe SAXS dla próbek odkształconych do $LS=0.25$ (0.17 dla próbki odkształcanej w $T=-30^\circ \text{C}$) Kierunek deformacji: wertykalny [D3].

Odmienny charakter zależności pomiędzy odkształceniem objętościowym a LS zaobserwowano w przypadku LDPE. Wartości odkształcenia objętościowego LDPE w analizowanym zakresie temperatur i szybkości deformacji nie ulegały zmianie wraz ze wzrostem LS. Odkształcenie LDPE w analizowanym zakresie warunków eksperymentalnych zachodziło zatem w sposób bezkawitacyjny. W związku z powyższym, przeprowadzono dodatkowo jednoosiowe rozciąganie LDPE zmieniając zarówno temperaturę, jak i szybkość odkształcania ($T=-30^\circ \text{C}$, $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). 10-krotne zwiększenie szybkości deformacji LDPE, przy najniższej z analizowanych temperatur (-30°C), przyczyniło się do wyraźnego wzrostu wartości naprężenia na granicy plastyczności, jak i niewielkiego wzrostu odkształcenia objętościowego. Warto podkreślić, iż badania SAXS wykonane dla próbki przy $LS=0.25$ nie potwierdziły obecności

zjawiska kawitacji (pomimo niewielkiego wzrostu wartości odkształcenia objętościowego) podczas deformacji LDPE, nawet w tak skrajnych warunkach eksperymentalnych. Warto jednocześnie podkreślić, że podczas odkształcania LDPE przy obniżonej temperaturze (-30 °C) oraz podwyższonej szybkości odkształcania ($3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$) wartość naprężenia na granicy plastyczności osiągnęła wartość obserwowaną w kawitującym HDPE. Brak kawitacji w przypadku LDPE wskazywał na wyższą odporność komponentu amorficznego na lokalną utratę ciągłości i formowanie porów kawitacyjnych. Efekt ten powodowany był prawdopodobnie większą ilością rozgałęzień bocznych obecnych w makrocząsteczkach LDPE co prowadziło do formowania większej ilości splątań/węzłów molekularnych w obszarze komponentu amorficznego.

Na Rys. 11a i 11b zestawiono wartości τ_3 i σ_3 dla nieodeformowanego HDPE i próbek odkształconych do $LS=0.25$ z różną szybkością deformacji. Na Rys. 11c i 11d przedstawiono natomiast znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości oraz rozkłady po odjęciu odpowiedniego profilu dla próbki nieodeformowanej. Analiza przedstawionych danych wyraźnie pokazała, że wartość parametru τ_3 ulegała obniżeniu wraz ze wzrostem szybkości deformacji, co świadczyło o zmniejszeniu średniego rozmiarów wolnych przestrzeni w komponentie amorficznym. Ten pozornie nietypowy efekt został już wyjaśniony w przypadku wcześniej analizowanego HDPE oraz PP i związany był z silnie anizotropowym/elipsoidalnym kształtem porów kawitacyjnych w momencie ich inicjowania. Jak udowodniono powyżej, technika PALS w ograniczony sposób pozwala określić wymiary porów kawitacyjnych. Dodatkowo wielkość porów kawitacyjnych wzdłuż krótszej ich osi naturalnie ograniczana jest grubością warstw amorficznych, a początkowa grubość warstw międzylamelarnych we wszystkich analizowanych układach była identyczna.



Rys. 11. Średni czas życia orto-pozytu (τ_3 , a) i jego dyspersja (σ_3 , b) dla nieodkształconej i odkształconych do LS=0.25 próbek HDPE w funkcji szybkości deformacji. Linia przerywana przedstawia wartość odpowiedniego parametru dla próbki niezdeformowanej. Znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości analizowanych materiałów (c) oraz znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości odkształconych próbek HDPE po odjęciu rozkładu dla próbki nieodkształconej (d) [D3].

Analiza PALS HDPE odkształconego w funkcji temperatury została przeprowadzona dla próbek zdeformowanych do LS=0.25 (20 °C i 70 °C) oraz do LS=0.17 (-30 °C). Wyniki badań zostały odniesione do pomiarów przeprowadzonych dla próbki nieodkształconej. HDPE zdeformowany w temperaturze 70 °C wykazywał najmniejsze zmiany wartości parametrów τ_3 i σ_3 w porównaniu do materiału nieodkształconego. Można zatem przyjąć, że zmiany w mikrostrukturze komponentu amorficznego na poziomie objętości swobodnej, w tym średniej wielkości porów i ich rozkładu, były najmniejsze. Największe różnice w mikrostrukturze obszarów nieuporządkowanych zaobserwowano w przypadku próbki odkształconej w temperaturze obniżonej (-30 °C), szczególnie w rozkładzie wielkości porów swobodnej objętości. Efekt ten był spowodowany istotnym wzrostem udziału porów swobodnej objętości o najmniejszych

rozmiarach oraz obecnością frakcji porów o największych rozmiarach. Trend obserwowanych zmian wydawał się analogiczny jak podczas zwiększenia szybkości odkształcenia HDPE (Rys. 11).

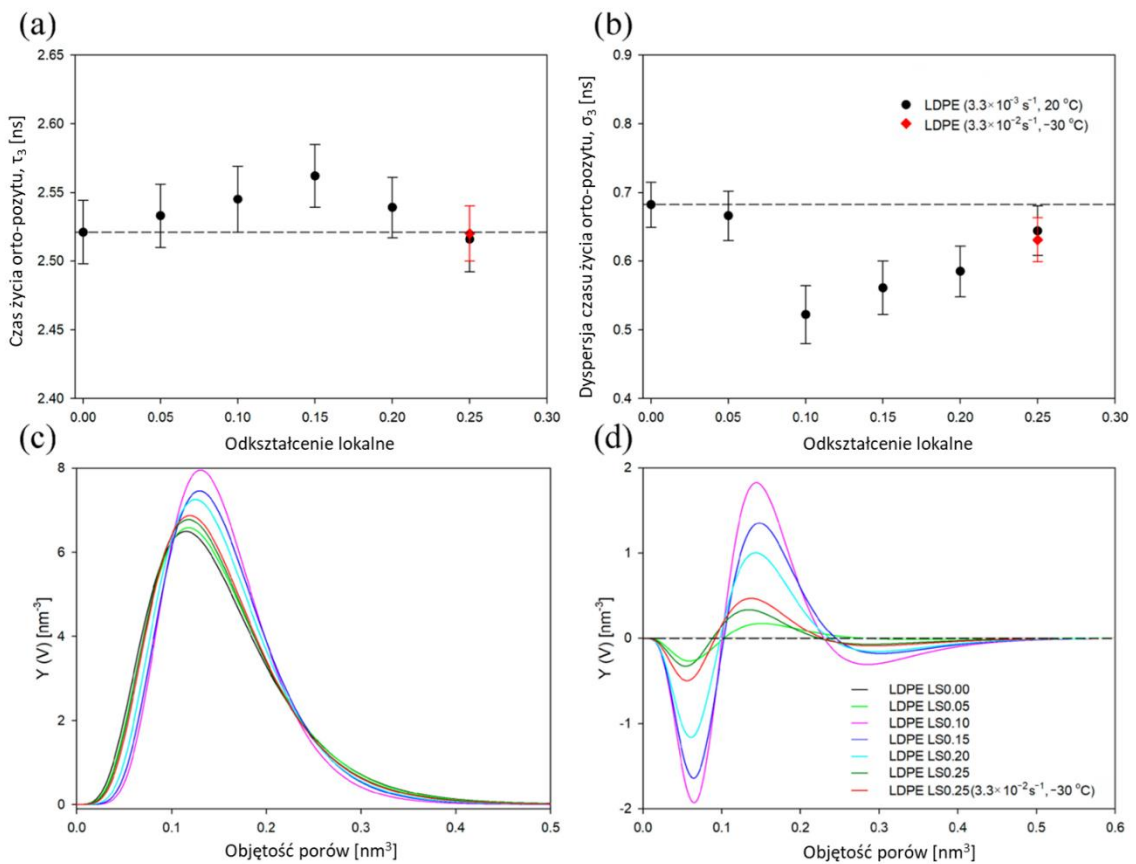
Deformacja plastyczna LDPE nie była analizowana przy użyciu techniki PALS w naszych wcześniejszych pracach, dlatego też przed określeniem wpływu warunków eksperymentalnych przeprowadzone zostały badania PALS LDPE odkształconego w zakresie $LS=0-0.25$ w warunkach standardowych ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3.3 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$). Na Rys. 12a i 12b przedstawiono wartości odpowiednio τ_3 i σ_3 w funkcji odkształcenia lokalnego. Na Rys. 12c i 12d przedstawiono natomiast znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości oraz rozkłady po odjęciu odpowiedniego profilu dla próbki nieodkształconej. Analiza danych PALS wykazała, że zarówno wartości τ_3 , jak i σ_3 dla nieodkształconego LDPE, wynoszące odpowiednio 2.521 ns i 0.682 ns, są znacząco wyższe w porównaniu do analogicznych parametrów (zaprezentowanych w pracy D1) wyznaczonych dla nieodkształconego HDPE ($\tau_3=2.384\text{ ns}$, $\sigma_3=0.499\text{ ns}$). Oznaczało to, że zarówno średni rozmiar porów swobodnej objętości, jak i dyspersja rozmiarów były większe w przypadku nieodkształconego LDPE. Efekt ten powodowany był mniejszą i mniej regularną gęstością upakowania molekularnego w obszarach amorficznych na skutek większej ilości rozgałęzień bocznych w makrocząsteczkach LDPE.

Odształcaniu LDPE aż do osiągnięcia granicy plastyczności ($LS=0.15$) towarzyszył wzrost wartości τ_3 , a następnie stopniowy spadek aż do maksymalnej analizowanej w pracy wartości LS , tj. 0.25. Ostatecznie, wartość tego parametru zbliżona była do wartości obserwowanej w próbce przed deformacją. W badanym zakresie odkształceń, średni rozmiar porów swobodnej objętości fazy amorficznej był zatem nieznacznie większy niż w próbce odniesienia. Analogiczną konkluzję można wyciągnąć w oparciu o analizę zmian obserwowanych w rozkładach wielkości porów swobodnej objętości LDPE w funkcji LS (Rys. 12c i 12d).

Dyspersja czasu życia o-Ps osiągnęła minimalną wartość przy odkształceniu lokalnym 0.1, po czym stopniowo rosła dla wyższych wartości LS . Efekt ten stymulowany był zmniejszeniem udziału porów swobodnej objętości o najmniejszych, a także do pewnego stopnia o największych rozmiarach (Rys. 12 d). Warto podkreślić, iż wyraźnemu wzrostowi wartości parametru σ_3 (dla wcześniej analizowanych polimerów, w porównaniu do próbki nieodkształconej) towarzyszyło zazwyczaj inicjowanie zjawiska kawitacji. W przypadku LDPE nawet przy $LS=0.25$ parametr ten pozostawał poniżej wartości obserwowanej dla próbki nieodkształconej, co potwierdza wcześniejsze obserwacje, że zjawisko kawitacji nie towarzyszyło deformacji plastycznej LDPE.

Badania PALS przeprowadzone dla próbek LDPE odkształcanych w analizowanym w pracy D3 zakresie temperatur oraz szybkości deformacji nie wykazały istotnych różnic w wartości parametrów τ_3 i σ_3 w stosunku do LDPE odkształcanego w warunkach standardowych. Podobny efekt zaobserwowano także w przypadku LDPE odkształcanego przy jednocześnie obniżonej

temperaturze oraz podwyższonej szybkości deformacji ($-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, $3.3 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$, Rys. 12). Zmiana warunków eksperymentalnych nie wpływała zatem mierzalnie na ewolucję komponentu amorficznego LDPE podczas jego odkształcania w zakresie $LS=0-0.25$.



Rys. 12. Średni czas życia orto-pozytu (τ_3 , a) i jego dyspersja (σ_3 , b) dla LDPE w funkcji LS. Linia przerywana przedstawia wartość odpowiedniego parametru dla próbki niezdeformowanej. Znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości LDPE w funkcji LS (c) oraz znormalizowane rozkłady wielkości porów swobodnej objętości odkształconych próbek LDPE po odjęciu rozkładu dla próbki nieodkształconej (d) [D3].

4. Wnioski

Po raz pierwszy wykorzystano spektroskopię czasów życia anihilujących pozytonów do badania deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych. Uwzględniając ograniczenia techniki PALS opracowano metodologię umożliwiającą przeprowadzenie takich badań w sposób odpowiadający analizie *in situ*, z zachowaniem stanu naprężenia/odkształcenia w materiale po deformacji. Technika PALS umożliwia analizę procesu deformacji komponentu amorficznego/krystalicznego polimerów w sposób niedostępny dla innych powszechnie stosowanych technik, takich jak SAXS lub WAXS. Zaproponowany w rozprawie sposób

wykorzystania spektroskopii anihilacyjnej otwiera zupełnie nowe możliwości eksperymentalne stając się oryginalnym i unikalnym źródłem informacji na temat plastycznej deformacji polimerów częściowo krystalicznych.

W przypadku wszystkich analizowanych w rozprawie polimerów średni czas życia pozytonów (τ_2) nie ulegał istotnym zmianom wraz ze wzrostem odkształcenia, nawet po aktywacji mikromechanizmów deformacji plastycznej kryształów. Powodowane to było niewielkim zakresem obserwowanych zmian odległości międzypłaszczyznowych w kryształach, jak również efektem ich „kompensacji” (zmniejszania i zwiększania odległości międzypłaszczyznowych w zależności od orientacji kryształów względem kierunku deformacji).

W badanym zakresie odkształceń dla wszystkich analizowanych materiałów polimerowych zarejestrowano stopniowy spadek wartości dyspersji czasu życia pozytonów (σ_2) po osiągnięciu granicy plastyczności. Efekt ten skorelowany został ze względnym, niewielkim przemieszczaniem się (poślizgami) sąsiednich bloków krystalicznych w obrębie poszczególnych lamel bez utraty ich integralności. Proces taki prowadził do zmniejszenia ogólnej liczby defektów strukturalnych w obrębie kryształów, co z kolei powodowało, że struktura komponentu krystalicznego stawała się bardziej „jednorodna”.

W przypadku polietylenu wysokiej gęstości oraz polipropylenu, w badanym zakresie odkształceń lokalnych, średni czas życia orto-pozytu (τ_3), odpowiadający średniej wielkości porów oraz wolnych przestrzeni w obszarach międzylamelarnych, pozostawał poniżej wartości obserwowanej dla odpowiedniego materiału przed deformacją. Początkowy wyraźny spadek wartości czasu życia orto-pozytu τ_3 , przy jednoczesnym wzroście wartości odkształcenia objętościowego, spowodowany był zmianą kształtu porów swobodnej objętości fazy amorficznej z izotropowej (sferycznej) na anizotropową (elipsoidalną). Brak wyraźnego wzrostu wartości τ_3 po zainicjowaniu zjawiska kawitacji, pomimo mierzalnej zmiany odkształcenia objętościowego, skorelowany został z początkowym, silnie anizotropowym kształtem porów kawitacyjnych. Prawdopodobieństwo anihilacji orto-pozytu wzdłuż krótszej osi takich obiektów było istotnie większe, stąd pozostałe wymiary porów kawitacyjnych znajdowały się poza detekcją metody PALS.

Obecność zjawiska kawitacji ma wyraźny wpływ na dyspersję czasu życia orto-pozytu (σ_3). W przypadku materiałów niekawitujących (PPnon, LDPE) wartości σ_3 nie ulegały zwiększeniu wraz ze wzrostem odkształcenia lokalnego. W takim przypadku obserwuje się jedynie stopniowe przesuwanie rozkładów wielkości porów swobodnej objętości w stronę niższych wartości. W przypadku materiałów kawitujących (PP, PPa, PPic, HDPE) obserwuje się natomiast znaczny wzrost wartości parametru σ_3 dla próbek odkształconych. Efekt ten powodowany był obecnością

frakcji porów o większych rozmiarach, mimo że eksperymentalnie z wykorzystaniem techniki PALS możliwe było wyznaczenie wyłącznie jednego z wymiarów porów kawitacyjnych.

Analizując wpływ mikrostruktury polimeru (na przykładzie polipropylenu) na przebieg jego deformacji plastycznej zaobserwowano, że wzrost wartości σ_3 dla materiału mniej i bardziej kawitującego był podobny. Oznaczało to, że w analizowanych materiałach początkowa wielkość porów kawitacyjnych wzdłuż krótkiej ich osi była podobna. Podobieństwo wielkości dziur wzdłuż krótkiej osi było powodowane podobną początkową grubością warstw amorficznych w badanych materiałach i jest to czynnik, który w sposób naturalny ogranicza przyrost wielkości porów w kierunku normalnym do powierzchni lamel.

Jednocześnie, zmiana warunków eksperymentalnych (wzrost szybkości odkształcenia lub spadek temperatury) podczas odkształcania HDPE powodowała wyraźny wzrost dyspersji średniego czasu życia orto-pozytu. Największy wzrost wartości σ_3 zaobserwowano w próbce odkształconej przy najwyższej szybkości odkształcenia lub przy najniższej temperaturze, a efekt ten dobrze korelował z formowaniem oraz rejestrowaną intensywnością zjawiska kawitacji.

Wartości parametrów τ_3 jak i σ_3 dla nieodkształconego LDPE okazały się wyraźnie wyższe w porównaniu do analogicznych parametrów wyznaczonych dla nieodkształconego HDPE. Oznaczało to, że zarówno średni rozmiar porów swobodnej objętości, jak i dyspersja ich rozmiarów były większe w przypadku LDPE. Efekt ten powodowany był mniejszym i mniej regularnym upakowaniem molekularnym w obszarach amorficznych na skutek większej ilości rozgałęzień bocznych obecnych w makrocząsteczkach LDPE. Większa ilość rozgałęzień bocznych wpływała z kolei korzystnie na odporność mechaniczną komponentu amorficznego LDPE. Nie zaobserwowano bowiem procesu formowania porów kawitacyjnych w obszarach międzylamelarnych LDPE, nawet przy wartości naprężenia na granicy plastyczności odpowiadającej kawitującemu HDPE.

5. Bibliografia

- [1] Eurostat, "ENV_WASPAC, ENV_WASPACR," 2018.
- [2] A. Lamri *et al.*, "Effects of strain rate and temperature on the mechanical behavior of high-density polyethylene," *J Appl Polym Sci*, vol. 137, no. 23, p. 48778, Jun. 2020, doi: 10.1002/app.48778.
- [3] A. Galeski, "Strength and toughness of crystalline polymer systems," *Prog Polym Sci*, vol. 28, no. 12, pp. 1643–1699, Dec. 2003, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2003.09.003.
- [4] M. A. Kennedy, A. J. Peacock, and L. Mandelkern, "Tensile Properties of Crystalline Polymers: Linear Polyethylene," *Macromolecules*, vol. 27, no. 19, pp. 5297–5310, Sep. 1994, doi: 10.1021/ma00097a009.
- [5] O. Darras and R. Séguéla, "Tensile yield of polyethylene in relation to crystal thickness," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 31, no. 7, pp. 759–766, Jun. 1993, doi: 10.1002/polb.1993.090310702.
- [6] C. Dingler, K. Dirnberger, and S. Ludwigs, "Semiconducting Polymer Spherulites—From Fundamentals to Polymer Electronics," *Macromol Rapid Commun*, vol. 40, no. 1, Jan. 2019, doi: 10.1002/marc.201800601.
- [7] M. Polinska, A. Rozanski, M. Kozanecki, and A. Galeski, "Elastic modulus of the amorphous phase confined between lamellae: The role of crystalline component," *Polymer (Guildf)*, vol. 269, p. 125753, Mar. 2023, doi: 10.1016/j.polymer.2023.125753.
- [8] A. Rozanski, A. Krajenta, R. Idczak, and A. Galeski, "Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on free volume and cavitation phenomenon," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 54, no. 5, pp. 531–543, Mar. 2016, doi: 10.1002/polb.23911.
- [9] A. Pawlak, A. Galeski, and A. Rozanski, "Cavitation during deformation of semicrystalline polymers," *Prog Polym Sci*, vol. 39, no. 5, pp. 921–958, May 2014, doi: 10.1016/j.progpolymsci.2013.10.007.
- [10] A. N. Gent and S. Madan, "Plastic yielding of partially crystalline polymers," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 27, no. 7, pp. 1529–1542, Jun. 1989, doi: 10.1002/polb.1989.090270713.
- [11] L. Lin and A. S. Argon, "Structure and plastic deformation of polyethylene," *J Mater Sci*, vol. 29, no. 2, pp. 294–323, 1994, doi: 10.1007/BF01162485.
- [12] P. B. Bowden and R. J. Young, "Deformation mechanisms in crystalline polymers," *J Mater Sci*, vol. 9, no. 12, pp. 2034–2051, Dec. 1974, doi: 10.1007/BF00540553.
- [13] Z. Bartczak, A. S. Argon, and R. E. Cohen, "Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene," *Macromolecules*, vol. 25, no. 19, pp. 5036–5053, Sep. 1992, doi: 10.1021/ma00045a034.
- [14] Y. Liu *et al.*, "A novel way to monitor the sequential destruction of parent-daughter crystals in isotactic polypropylene under uniaxial tension," *J Mater Sci*, vol. 49, no. 8, pp. 3016–3024, Apr. 2014, doi: 10.1007/s10853-013-7998-x.

- [15] M. Polińska, A. Rozanski, A. Galeski, and J. Bojda, "The Modulus of the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers," *Macromolecules*, vol. 54, no. 19, pp. 9113–9123, Oct. 2021, doi: 10.1021/acs.macromol.1c01576.
- [16] Y. Lu and Y. Men, "Cavitation-Induced Stress Whitening in Semi-Crystalline Polymers," *Macromol Mater Eng*, vol. 303, no. 11, p. 1800203, Nov. 2018, doi: 10.1002/mame.201800203.
- [17] T. Tagawa and K. Ogura, "Piled-lamellae structure in polyethylene film and its deformation," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 18, no. 5, pp. 971–979, May 1980, doi: 10.1002/pol.1980.180180505.
- [18] D. P. Pope and A. Keller, "Deformation of oriented polyethylene," *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 13, no. 3, pp. 533–566, Mar. 1975, doi: 10.1002/pol.1975.180130307.
- [19] J. Petermann and J. M. Schultz, "Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene," *J Mater Sci*, vol. 13, no. 1, pp. 50–54, Jan. 1978, doi: 10.1007/BF00739272.
- [20] P. Allan, E. B. Crellin, and M. Bevis, "Stress-induced twinning and phase transformations in polyethylene single crystals," *Philosophical Magazine*, vol. 27, no. 1, pp. 127–145, Jan. 1973, doi: 10.1080/14786437308228920.
- [21] F. C. Frank, A. Keller, A. O'Connor, and H. H. Wills, "Deformation processes in polyethylene interpreted in terms of crystal plasticity," *Philosophical Magazine*, vol. 3, no. 25, pp. 64–74, Jan. 1958, doi: 10.1080/14786435808243227.
- [22] H. Gleiter and A. S. Argon, "Plastic deformation of polyethylene crystals," *Philosophical Magazine*, vol. 24, no. 187, pp. 71–80, Jul. 1971, doi: 10.1080/14786437108216425.
- [23] R. Popli and L. Mandelkern, "Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 25, no. 3, pp. 441–483, Mar. 1987, doi: 10.1002/polb.1987.090250301.
- [24] P. J. Flory and D. Y. Yoon, "Molecular morphology in semicrystalline polymers," *Nature*, vol. 272, no. 5650, pp. 226–229, Mar. 1978, doi: 10.1038/272226a0.
- [25] J. M. Peterson, "Peierls Stress for Screw Dislocations in Polyethylene," *J Appl Phys*, vol. 39, no. 11, pp. 4920–4928, Oct. 1968, doi: 10.1063/1.1655887.
- [26] J. M. Peterson, "Thermal Initiation of Screw Dislocations in Polymer Crystal Platelets," *J Appl Phys*, vol. 37, no. 11, pp. 4047–4050, Oct. 1966, doi: 10.1063/1.1707973.
- [27] A. Pawlak and A. Galeski, "Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity," *Macromolecules*, vol. 38, no. 23, pp. 9688–9697, Nov. 2005, doi: 10.1021/ma050842o.
- [28] A. Pawlak, J. Krajenta, and A. Galeski, "Cavitation phenomenon and mechanical properties of partially disentangled polypropylene," *Polymer (Guildf)*, vol. 151, pp. 15–26, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.polymer.2018.07.033.
- [29] S. Humbert, O. Lame, J. M. Chenal, C. Rochas, and G. Vigier, "New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-Situ SAXS Measurements," *Macromolecules*, vol. 43, no. 17, pp. 7212–7221, Sep. 2010, doi: 10.1021/ma101042d.

- [30] A. Krajenta and A. Rozanski, "The influence of cavitation phenomenon on selected properties and mechanisms activated during tensile deformation of polypropylene," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 54, no. 18, pp. 1853–1868, Sep. 2016, doi: 10.1002/polb.24088.
- [31] A. Rozanski and A. Galeski, "Controlling Cavitation of Semicrystalline Polymers during Tensile Drawing," *Macromolecules*, vol. 44, no. 18, pp. 7273–7287, Sep. 2011, doi: 10.1021/ma201090z.
- [32] A. Rozanski, A. Galeski, and M. Debowska, "Initiation of Cavitation of Polypropylene during Tensile Drawing," *Macromolecules*, vol. 44, no. 1, pp. 20–28, Jan. 2011, doi: 10.1021/ma1018523.
- [33] N. S. Enikolopian, E. L. Akopian, N. M. Styrikovitch, A. S. Ketchekian, and V. C. Nikolskii, "Effect of molecular weight distribution and structure of LDPE on its deformation behavior in a high-temperature region," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 25, no. 6, pp. 1203–1217, Jun. 1987, doi: 10.1002/polb.1987.090250603.
- [34] N. Merah, F. Saghir, Z. Khan, and A. Bazoune, "Effect of temperature on tensile properties of HDPE pipe material," *Plastics, Rubber and Composites*, vol. 35, no. 5, pp. 226–230, Jun. 2006, doi: 10.1179/174328906X103178.
- [35] X. C. Zhang, M. F. Butler, and R. E. Cameron, "The ductile–brittle transition of irradiated isotactic polypropylene studied using simultaneous small angle X-ray scattering and tensile deformation," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 10, pp. 3797–3807, May 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00594-7.
- [36] K. Schneider, "Investigation of structural changes in semi-crystalline polymers during deformation by synchrotron X-ray scattering," *J Polym Sci B Polym Phys*, vol. 48, no. 14, pp. 1574–1586, Jul. 2010, doi: 10.1002/polb.21971.
- [37] B. Xiong, O. Lame, J.-M. Chenal, C. Rochas, R. Seguela, and G. Vigier, "Temperature-Microstructure Mapping of the Initiation of the Plastic Deformation Processes in Polyethylene via In Situ WAXS and SAXS," *Macromolecules*, vol. 48, no. 15, pp. 5267–5275, Aug. 2015, doi: 10.1021/acs.macromol.5b01258.
- [38] P. T. S. Dijkstra, D. J. Van Dijk, and J. Huétink, "A microscopy study of the transition from yielding to crazing in polypropylene," *Polym Eng Sci*, vol. 42, no. 1, pp. 152–160, Jan. 2002, doi: 10.1002/pen.10936.
- [39] L. C. Cessna, "Dilatometric studies of polymers undergoing high and low rate tensile deformation," *Polym Eng Sci*, vol. 14, no. 10, pp. 696–701, Oct. 1974, doi: 10.1002/pen.760141007.
- [40] A. Pawlak and A. Galeski, "Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene," *Polymer (Guildf)*, vol. 51, no. 24, pp. 5771–5779, Nov. 2010, doi: 10.1016/j.polymer.2010.10.003.
- [41] S. Röber, P. Bösecke, and H. G. Zachmann, "Small angle X-ray scattering pole figures of semicrystalline polymers obtained by synchrotron radiation," *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, vol. 15, no. 1, pp. 295–310, Mar. 1988, doi: 10.1002/masy.19880150123.

- [42] A. Krajenta, A. Rozanski, and R. Idczak, "Morphology and properties alterations in cavitating and non-cavitating high density polyethylene," *Polymer (Guildf)*, vol. 103, pp. 353–364, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.polymer.2016.09.068.
- [43] S. J. Tao, "Positronium Annihilation in Molecular Substances," *J Chem Phys*, vol. 56, no. 11, pp. 5499–5510, Jun. 1972, doi: 10.1063/1.1677067.
- [44] N. Meyendorf, P. Nagy, and S. Rokhlin, *Nondestructive Materials Characterization*, vol. 67. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2004. doi: 10.1007/978-3-662-08988-0.
- [45] M. J. Richardson, P. J. Flory, and J. B. Jackson, "Crystallization and melting of copolymers of polymethylene," *Polymer (Guildf)*, vol. 4, pp. 221–236, Jan. 1963, doi: 10.1016/0032-3861(63)90028-4.
- [46] H. Awaya, "Morphology of different types of isotactic polypropylene spherulites crystallized from melt," *Polymer (Guildf)*, vol. 29, no. 4, pp. 591–596, Apr. 1988, doi: 10.1016/0032-3861(88)90071-7.
- [47] F. J. Lanyi, N. Wenzke, J. Kaschta, and D. W. Schubert, "On the Determination of the Enthalpy of Fusion of α -Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited," *Adv Eng Mater*, vol. 22, no. 9, Sep. 2020, doi: 10.1002/adem.201900796.
- [48] B. Wunderlich and G. Czornyj, "A Study of Equilibrium Melting of Polyethylene," *Macromolecules*, vol. 10, no. 5, pp. 906–913, Sep. 1977, doi: 10.1021/ma60059a006.
- [49] "ISO 527-2; Tensile Testing for Plastics. ," 2012
- [50] T. Yamashita and Y. Nabeshima, "A study of the microscopic plastic deformation process in poly(methylmethacrylate)/acrylic impact modifier compounds by means of small angle X-ray scattering," *Polymer (Guildf)*, vol. 41, no. 16, pp. 6067–6079, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0032-3861(99)00856-3.
- [51] M. Rabiej, "A hybrid immune–evolutionary strategy algorithm for the analysis of the wide-angle X-ray diffraction curves of semicrystalline polymers," *J Appl Crystallogr*, vol. 47, no. 5, pp. 1502–1511, Oct. 2014, doi: 10.1107/S1600576714014782.
- [52] G. Kanig, "Ein neues Kontrastierverfahren für die elektronenmikroskopische Untersuchung von Polyäthylen," *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*, vol. 251, no. 10, pp. 782–783, Oct. 1973, doi: 10.1007/BF01499109.
- [53] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood, "The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid," *Chem Phys*, vol. 63, no. 1–2, pp. 51–58, Dec. 1981, doi: 10.1016/0301-0104(81)80307-2.

6. Dorobek naukowy

Publikacje:

1. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Różański, *Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene*, *Macromolecules*, 2021, 54, 20, 9649–9662.
2. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Różański, *Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, *Macromolecules*, 2022, 55, 22, 10062–10076.
3. Marta Safandowska, Cezary Makarewicz, Rafał Idczak, Artur Różański, *Barrier Properties of Semicrystalline Polylactide: The Role of the Density of the Amorphous Regions*, *Macromolecules*, 2022, 55, 22, 10077–10089.
4. Marta Safandowska, Cezary Makarewicz, Rafał Idczak, Artur Różański, *Diminishment the gas permeability of polyethylene by “densification” of the amorphous regions*, *Scientific reports*, 13, Article number: 19838 (2023).
5. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Sławomir Kołodziej, Artur Różański, *Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy*, *Polymers* 2024, 16(3), 420.
6. Mateusz Gosecki, Małgorzata Urbaniak, Cezary Makarewicz, Monika Gosecka, *Converting Unrefined Birch Suberin Monomers into Vitriimer*, *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2024, 12, 9, 3841–3850.

Zgłoszenia patentowe:

Marta Safandowska, Artur Różański, Cezary Makarewicz, Sposób poprawy właściwości barierowych polimerów częściowo krystalicznych, Zgłoszenie do UP RP, P.440929, 13.04.2022 r.

Udział w projektach badawczych:

Projekt badawczy NCN SONATA BIS pt.: „Zrozumienie roli fazy amorficznej w wybranych właściwościach polimerów krystalizujących”, numer umowy: UMO-2018/30/E/ST8/00364, stypendysta/doktorant.

Nagrody i wyróżnienia:

1. Stypendium na pięciodniowy pobyt na Tajwanie oraz uczestnictwo w dwóch międzynarodowych szkołach letnich (The Essentials of Semiconductor Technology and Supply Chains, Interdisciplinary Principles in Sustainable Development), National Cheng Kung University, Tainan, Tajwan, 03.08-10.09.2022
2. Nagroda dla najlepszego doktoranta CBMiM PAN w Łodzi za wyróżniające osiągnięcia naukowe w 2022 roku.
3. Udział w EPF Summer School 2023, Polymers and Ionic Liquids finansowany z projektu PROM (Umowa 04/W/PROM2023), Bertinoro, Włochy 2.05-5.05.2023.

Wystąpienia konferencyjne:

Referaty/komunikaty ustne:

1. Marta Safandowska, Cezary Makarewicz, Artur Róžański, Rafał Idczak, *Rola mikrostruktury fazy amorficznej we właściwościach barierowych polilaktydu i jego mieszanin*, XXV Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów (MODPOL), Szklarska Poręba, 6-9.09.2021.
2. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Positron annihilation lifetime spectroscopic analysis of plastic deformation of high density polyethylene*, 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 13-16.09.2021.
3. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Positron annihilation lifetime spectroscopic analysis of plastic deformation polypropylene*, EPF European Polymer Congress, Praga, Czechy, 26.06-02.07.2022.
4. Marta Safandowska, Cezary Makarewicz, Artur Róžański, Rafał Idczak, *Changes in the barrier properties of polylactide and its blends as a result of the diversity of amorphous phase microstructure*, EPF European Polymer Congress, Praga, Czechy, 26.06-02.07.2022.
5. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Analiza plastycznej deformacji polipropylenu przy użyciu spektroskopii czasów życia pozytonów (PALS)*, 64. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Lublin 11-16.09.2022.
6. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Micromechanisms of plastic deformation of semicrystalline polymers studied by positron annihilation lifetime*, 11th ECNP International Conference on Nanostructured Polymers and Nanocomposites, Łódź, 28-31.08.2023.
7. Artur Róžański, Marta Safandowska, Cezary Makarewicz, Małgorzata Polińska, *Rola obszarów amorficznych w wybranych właściwościach polimerów częściowo krystalicznych*, XXVI Konferencja Naukowa Modyfikacja Polimerów (MODPOL2023), Karpacz, 11-14.09.2023.
8. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Mikromechanizmy deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych przy niewielkich odkształceniach*, 65. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, 18-22.09.2023.

Wystąpienia plakatowe:

1. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Wykorzystanie spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów (PALS) do badań plastycznej deformacji polimerów krystalicznych*, Konferencja Naukowa „Modyfikacja Polimerów” Modpol, 06-09.09.2021.
2. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Positron annihilation lifetime spectroscopic analysis of plastic deformation of polypropylene*, Silesian Meetings on Polymer Materials POLYMAT 2022, Zabrze, 17.03.2022.
3. Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, Artur Róžański, *Positron annihilation lifetime spectroscopic analysis of plastic deformation of polypropylene*, 12th International Congress of Societas Humboldtiana Polonorum, Łódź, 30.06-02.07.2023.

7. Oświadczenia współautorów i załączone publikacje

D1. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules* 2021, 54, 20, 9649-9662.

D2. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076.

D3. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Różański, Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Polymers* 2024, 16 (3), 420.

Łódź, 25.03.2024 r.

Mgr inż. Cezary Makarewicz
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112
90-363 Łódź

Oświadczenie współautora publikacji

Oświadczam, że podczas przygotowywania poniżej wyszczególnionych artykułów naukowych :

1. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Róžański, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules* 2021, 54, 20, 9649-9662.
2. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Róžański, Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076.
3. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Róžański, Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Polymers* 2024, 16 (3), 420.

Wykonałem następujące zadania:

Ad. 1: Przeanalizowałem wyniki badań deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych prowadzonych przy użyciu niskokątowego oraz wysokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS i WAXS), wykonałem badania mające na celu scharakteryzowanie odpowiedzi mechanicznej materiału na jednoosiowe rozciąganie oraz kalorymetryczne (DSC), brałem udział w projektowaniu uchwytów mających na celu adaptację metody PALS do śledzenia zmian rozmiarów porów swobodnej objętości indukowanych odkształceniem, dokonałem walidacji tejże metody wraz z adaptacją właściwej siły docisku próbki w uchwycie, przygotowałem komplety próbek charakteryzujące się określoną wartością lokalnego odkształcenia do badań PALS.

Ad. 2.: Przygotowałem próbki materiałów o zmodyfikowanym składzie komponentu amorficznego oraz o różnej historii termicznej, Przeanalizowałem wyniki badań deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych prowadzonych przy użyciu niskokątowego oraz wysokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS i WAXS), wykonałem badania mające na celu scharakteryzowanie odpowiedzi mechanicznej materiału na jednoosiowe rozciąganie oraz kalorymetryczne (DSC), dokonałem adaptacji właściwej siły docisku próbki w uchwycie, przygotowałem komplety próbek charakteryzujące się określoną wartością lokalnego odkształcenia do badań PALS.

Ad. 3:) Wykonałem badania mające na celu scharakteryzowanie odpowiedzi mechanicznej materiału na jednoosiowe rozciąganie dwóch polimerów częściowo krystalicznych (LDPE i HDPE) w różnych warunkach deformacji, Przeanalizowałem wyniki badań deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych prowadzonych przy użyciu niskokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) dokonałem adaptacji właściwej siły docisku próbki w uchwycie w zależności od badanego materiału i warunków odkształcenia, przygotowałem komplety próbek charakteryzujące się określoną wartością lokalnego odkształcenia do badań PALS, brałem udział w tworzeniu tekstu manuskryptu.

Mgr inż. Cezary Makarewicz



Łódź, 25.03.2024

Dr hab. Artur Róžański
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112
90-363 Łódź

Oświadczenie współautora publikacji

Oświadczam, że w ramach wymienionego artykułu naukowego:

C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Róžański, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules* 2021, 54, 20, 9649-9662.

mój udział polegał na sformułowaniu koncepcji badań, nadzorze merytorycznym nad badaniami i analizą wyników, przygotowaniu i poprawianiu manuskryptu. Pełniłem rolę autora korespondencyjnego. Ponadto, wykonałem pomiary nisko-/szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS/WAXS), in situ podczas odkształcania HDPE, zobrazowałem preparaty z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej transmisyjnej, przeprowadziłem obliczenia promienia żyracji porów kawitacyjnych.

Oświadczam, że w ramach wymienionego artykułu naukowego:

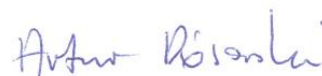
C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Róžański, Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076.

mój udział polegał na sformułowaniu koncepcji badań, nadzorze merytorycznym nad badaniami i analizą wyników, przygotowaniu i poprawianiu manuskryptu. Pełniłem rolę autora korespondencyjnego. Ponadto, wykonałem pomiary nisko-/szerokokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS/WAXS), in situ podczas odkształcania PP, zobrazowałem preparaty z wykorzystaniem mikroskopii elektronowej transmisyjnej.

Oświadczam, że w ramach wymienionego artykułu naukowego:

C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Róžański, Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Polymers* 2024, 16 (3), 420.

mój udział polegał na sformułowaniu koncepcji badań, nadzorze merytorycznym nad badaniami i analizą wyników, przygotowaniu i poprawianiu manuskryptu. Pełniłem rolę autora korespondencyjnego.



Dr hab. Artur Róžański

Łódź, 25.03.2024

dr inż. Marta Safandowska
Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN
ul. Sienkiewicza 112
90-363 Łódź

Oświadczenie współautora publikacji

Oświadczam, że w ramach wymienionego artykułu naukowego :

C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules* 2021, 54, 20, 9649-9662.

mój udział polegał na uczestniczeniu w sformułowaniu koncepcji badań, merytorycznym nadzorze nad prowadzonymi badaniami, konsultowaniu, uczestniczeniu w analizie wyników oraz w tworzeniu i redagowaniu manuskryptu. Ponadto, przeprowadziłam obliczenia długiego okresu, grubości warstw komponentu amorficznego i krystalicznego próbek HDPE.

Oświadczam, że w ramach wymienionego artykułu naukowego :

C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Różański, Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076.

mój udział polegał na uczestniczeniu w sformułowaniu koncepcji badań, merytorycznym nadzorze nad prowadzonymi badaniami, konsultowaniu, uczestniczeniu w analizie wyników oraz w tworzeniu i redagowaniu manuskryptu. Ponadto, przeprowadziłam obliczenia długiego okresu, grubości warstw komponentu amorficznego i krystalicznego próbek PP.

Oświadczam, że w ramach wymienionego artykułu naukowego :

C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Różański, Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Polymers* 2024, 16 (3), 420.

mój udział polegał na uczestniczeniu w sformułowaniu koncepcji badań, merytorycznym nadzorze nad prowadzonymi badaniami, konsultowaniu, uczestniczeniu w analizie wyników oraz w tworzeniu i redagowaniu manuskryptu.

Marta Safandowska
dr inż. Marta Safandowska

Oświadczenie wydane na prośbę mgr inż. Cezarego Makarewicza w związku z przygotowaniem pracy doktorskiej.

Dr hab. Rafał Idczak, prof. UWr
Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytet Wrocławski
pl. Maksy Borna 9
50-204 Wrocław

Wrocław, 25.03.2024 r.

Oświadczenie współautora publikacji

Oświadczam, że w ramach wymienionych artykułów naukowych:

1. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Róžański, Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene, *Macromolecules* 2021, 54, 20, 9649-9662,
 2. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, A. Róžański, Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Macromolecules* 2022, 55, 22, 10062-10076,
 3. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Róžański, Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Polymers* 2024, 16 (3), 420,
- przeprowadziłem pomiary z wykorzystaniem spektroskopii czasów życia pozytonów, przeanalizowałem zebrane wyniki oraz uczestniczyłem w korekcie tekstu manuskryptu.

Rafał Idczak

Chorzów, 25.03.2024 r.

Dr Sławomir Kołodziej
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Uniwersytet Śląski w Katowicach
75 Pułku Piechoty 1, 41-500 Chorzów

Oświadczenie współautora publikacji

Oświadczam, że w ramach wymienionych artykułów naukowych:

1. C. Makarewicz, M. Safandowska, R. Idczak, S. Kołodziej, A. Różański, Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, *Polymers* 2024, 16 (3), 420.

przeprowadziłem pomiary z wykorzystaniem spektroskopii czasów życia anihilujących pozytonów, przeanalizowałem zebrane wyniki oraz uczestniczyłem w korekcie tekstu manuskryptu.

Dr Sławomir Kołodziej



Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene

Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafal Idczak, and Artur Rozanski*

Cite This: *Macromolecules* 2021, 54, 9649–9662

Read Online

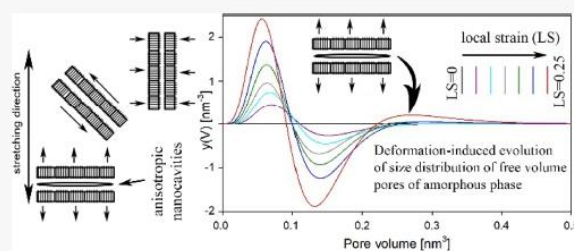
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: In this paper, for the first time, positron annihilation lifetime spectroscopy, after an appropriate adaptation, was used to analyze the plastic deformation process of high-density polyethylene as a representative semicrystalline polymer. It was shown that the average size of the free volume pores of the amorphous phase in the studied strain range decreased in comparison with the undeformed polyethylene, even after the initiation of the cavitation phenomenon due to highly anisotropic, ellipsoidal shape of cavities with the aspect ratio amounting to ~ 45 . The mean positron lifetime was practically constant in the analyzed range of strains even after activation of the micromechanisms of plastic deformation of crystals due to the mutually compensating effects activated in the crystalline phase. A clear change of the dispersion of positron lifetime as a function of local strain was observed. This effect was correlated with the reduction of the crystallites length by the relative displacement (slips) of adjacent crystalline blocks within individual lamellae.



1. INTRODUCTION

Plastic deformation of semicrystalline polymers is a complex process, including the cooperative response of a crystalline and an amorphous component. At temperatures above the glass transition temperature of a given semicrystalline polymer, deformation initially occurs through appropriate deformation mechanisms of the amorphous phase. This results from the fact that the stress required for initiation of the deformation mechanisms of the amorphous component is 10–50 times lower than that of the crystalline one.^{1–4} It is known that the deformation of the amorphous component takes place according to three basic mechanisms: interlamellar slips, lamella-stack rotation, and interlamellar separation.^{5–7} The abovementioned processes are activated in different regions of the spherulite due to the different orientation of the basal plane of the lamellar crystals in relation to the deformation direction.

The initial localization of stress in nanometer interlamellar layers usually results (for most of the semicrystalline polymers deformed in the tensile mode) in the loss of cohesion by the amorphous phase and activation of the cavitation phenomenon.⁸ It is assumed that the main criteria determining the presence of cavitation during plastic deformation are the thickness and the degree of defectiveness of the crystals.^{9–11} The structure of the amorphous phase also seems to play an important role. The study of Humbert et al.¹⁰ showed that the presence and intensity of the cavitation phenomenon is correlated with the density of stress transmitters in the interlamellar regions. Pawlak et al.¹² presented a direct correlation between the reduction of density of macromolecular entanglements of the amorphous phase and the

increase in cavitation intensity. In our recent papers, we demonstrated that the modification of the interlamellar regions at a free volume level (without any change of the microstructure of crystalline skeleton) can lead to a significant change of the intensity of the cavitation phenomenon:

- removing non-polymer substances led to an increase in the intensity of cavitation phenomenon,^{13,14} and
- introducing properly selected modifiers into interlamellar regions resulted in a reduction or even suppression of the cavitation phenomenon.^{15,16}

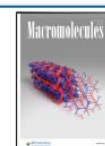
At the same time, a non-negligible influence of the cavitation phenomenon on the yield strain value, the strain onset of activation of crystallographic slips and martensitic transformation, the intensity of the lamellae fragmentation process, the reorientation dynamics of the crystalline and amorphous component, and the degree of crystals orientation, was demonstrated in the literature.^{17–19}

Therefore, the role of free volume in the deformation process of the non-crystalline component of the semicrystalline material seems to be very important. Meanwhile, there are no studies indicating the deformation-induced evolution of the shape and size of the free volume pores of the amorphous

Received: June 11, 2021

Revised: September 2, 2021

Published: October 4, 2021



phase. In order to analyze the initial stages of deformation of semicrystalline polymers (especially the processes activated in the amorphous phase, e.g., the cavitation phenomenon), small-angle X-ray scattering technique (SAXS) is usually used. However, this technique allows analysis of the objects size of which remains within several to several dozens of nanometers. Meanwhile, the initial size of free volume pores of the amorphous phase of polyethylene or polypropylene remains within 0.1–0.15 nm³ (~0.5 nm in diameter).^{15,17,20} Therefore, the deformation-induced evolution of size of the free volume pores of the amorphous phase cannot be followed using the abovementioned technique.

The deformation of the amorphous component is easy to initiate; however, it is exhausted at relatively low strains due to the presence of numerous molecular constrains (tie-molecules, entanglements, and knots). Further deformation of the amorphous component without elimination of the abovementioned constrains becomes practically impossible. The deformation of the crystalline component is therefore initiated mainly by the crystallographic slips, martensitic transformation, or twinning.^{21–24} In the case of most semicrystalline polymers, at a local strain of ~0.1,^{25,26} the crystallographic slips become collective and highly intensify, and the material reaches the macroscopic yield point. The initial stages of deformation of the crystalline component are usually analyzed with the X-ray techniques (WAXS (wide-angle X-ray scattering) or SAXS).^{8,27} However, no studies on deformation-induced changes in the size of free spaces or defects of the crystalline component have been undertaken so far; therefore, for a complete and reliable description of the deformation process of polymer crystals, this issue seems to be very important. This information appears necessary for a full and reliable description of the deformation process of polymer crystals.

One of the most valuable tools enabling the direct analysis of the size/distribution of free volume pores of the amorphous phase and characteristic free spaces of the crystalline component is the positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS).²⁸ In general, the positron implanted into a solid after a very short time annihilates with a random electron. This is called a free or bulk annihilation. The free annihilation is fast, namely the average positron lifetime is between 100 and 500 ps. Additionally, in molecular materials such as polymers, some of the injected positrons can form an abound state called positronium (Ps). The Ps can exist in two ground states (different spin states), referred to as a para-positronium (antiparallel spins, p-Ps) or as an ortho-positronium (parallel spins, o-Ps), with a relative abundance of 1:3. In vacuum, a free Ps has two intrinsic lifetimes, which are 0.125 ns for p-Ps and 142 ns for o-Ps. However, when o-Ps is injected into condensed matter, its lifetime is significantly shortened to a few nanoseconds (typically 1–10 ns) due to the pick-off process where the positron picks up an electron of molecules at the opposite spin. Moreover, the lifetime of o-Ps is sensitive to the diameter of the free volume pore in which it is located. Therefore, the average free volume pore diameter can be quantitatively estimated from the o-Ps annihilation lifetime component of PALS. Using positronium probes, one can investigate empty spaces (pores) in solids with sizes in the range from 0.25 to 16 nm.²⁹

The above experimental technique has not been used so far to analyze the deformation process of semicrystalline polymers. The probable cause of such situation is the relatively low accessibility of this technique and a lack of commercially

available devices compliant with necessary technical requirements. The relatively long exposure time, required for a single measurement, also seems to be an important limitation. Therefore, in this paper, we adapted the PALS technique in a way that enabled tracking of the deformation-induced changes of the structure of the amorphous and crystalline component of the polymeric material. Then, we performed such analysis for a representative semicrystalline polymer: high-density polyethylene, deformed to the yield point for better understanding of the micromechanisms activated in both phases (crystalline and amorphous).

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. High-density polyethylene (HDPE) Hostalen GC 7260 with a melt flow index (MFI) of 8 g/10 min (at 190 °C, 2.16 kg according to ISO 1133), produced by Lyondell Basell, was used.

2.2. Sample Preparation. The samples for all measurements were cut out from 1 mm-thick polymer films. The films were prepared from granules by compression molding (50 MPa) in a hydraulic press at 180 °C and cooled between metal plates.

2.3. Mechanical Testing. Mechanical properties of the materials were assessed using a tensile testing machine (Instron 5582) in a load range of 0–2 kN. The oar-shaped specimens (according to the ISO 527-2 standard) with a thickness of 1 mm, a width of 5 mm, and a gauge length of 25 mm were drawn at a standard rate of 3.3×10^{-3} s⁻¹ (the crosshead speed: 5 mm/min) at room temperature. In order to determine the local strain, the dot markers forming a rectangular grid were placed over the entire gauge of the sample. The dots were separated from each other by 1 mm. A similar measurement technique has been used by us and others in the papers.^{16,30,31} The local strain and volume strain were estimated according to the procedure presented in our previous paper.³² Transversally isotropic deformation was assumed. This assumption (for the same polyethylene and sample thickness) was verified by us in a recent paper in a wide range of strains.³³ Hence, the volume of the sample between markers was calculated from the distance between markers and the width of the photographed sample. Even at a local strain of 0.25, the regular neck has not yet formed. However, some width “irregularities” in the analyzed fragment of sample were taken into account.

2.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC). The thermal analysis data were measured with a DSC TA Q20 analyzer (TA Instruments, New Castle, USA). All the details of the measurement protocol were presented elsewhere.¹⁸ The degree of crystallinity was estimated as follows: $X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$, where ΔH_m is the enthalpy of melting of a polymer sample (J/g) and ΔH_m^0 is the enthalpy of a crystal having infinite crystal thickness and a value of 293 J/g.³⁴

2.5. Small-Angle X-ray Scattering (SAXS). The lamellar structure of samples was probed with two-dimensional small angle X-ray scattering (2D SAXS). The scattering measurements were done using the setup described in our previous paper.³³ *In situ* measurements of the deformation process were made using a synchrotron radiation beamline described elsewhere.¹⁸ The symmetrically stretched samples were monitored with a camera, which allowed the precise calculation of the sample local strain from the change of the distance between the dot markers (as described above).

The values of long periods were determined according to the procedure presented in our previous paper.¹⁵ Alternatively, the long period and thickness of amorphous/crystalline layers were determined with the use of a correlation function method. All details of this calculation procedure were described elsewhere.³⁵

The function of $\ln(I)$ vs h^2 , where I is the intensity of scattering and h is the scattering vector, was used to determine the radius of gyration (R_g) of cavities. The methodological details were described by Yamashita and Nabeshima in the paper.³⁶ Since the relation $\ln(I)$ vs h^2 was not linear for analyzed samples, it was divided into five practically linear fragments and each of them representing a fraction of cavities with different dimensions. The contribution of each group of cavities to the total scattering was also determined.

2.6. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS).

Positron lifetime spectra measurements were performed in air at room temperature using an ORTEC “fast-fast” spectrometer.³⁷ The resolution of the spectrometer was found to be 300 ps. In this method, positrons emitted from the radioactive source (in this case ²²Na in the form of a disc with a diameter of ~3 mm) penetrate into two samples (1 mm thick) surrounding the source (Figure 1) and

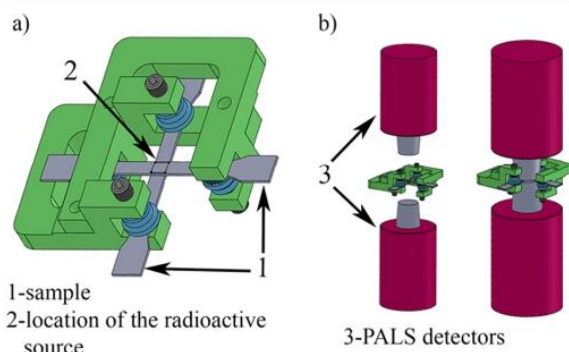


Figure 1. Schematic visualization of the frames for holding of deformed samples during the PALS experiment (a) and location of the samples/frames in relation to the PALS detectors (b).

annihilate after the thermalization process. The measurement time for one spectrum was closely correlated with the total number of counts in the measured spectrum, which should be approximately 2×10^6 counts. In the case of non-deformed samples, the PALS measurement time was 48 h, while for deformed samples, it was slightly longer due to the change in the volume of samples to which the PALS technique is not so “sensitive”. The spectra were processed using the LT-9.0 software fitting the function³⁸

$$N(x) = \int_0^{\infty} P(x-t) \sum I_i F_i(t) dt \quad (1)$$

where P is the instrumental resolution function, I_i is the relative intensity of the i th component in the spectrum, and F_i can be in the form of a discrete or continuous component. For a discrete component

$$F = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \lambda \exp(-\lambda t) \quad (2)$$

where τ is the positron lifetime and λ is the positron annihilation rate. The continuous component is built up from a continuous sum of the decay curves given with a log-normal distribution $L_n(\lambda)$ (a Gaussian distribution in a logarithmic scale of lifetimes)³⁸

$$\begin{aligned} F(t) &= \int_0^{\infty} L_n(\lambda) d\lambda(-\lambda t) d\lambda \\ &= \frac{1}{\lambda \sigma_0 \sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \exp\left[-\frac{\ln^2(\lambda \tau_0)}{2\sigma_0^2}\right] \lambda \exp(-\lambda t) d\lambda \end{aligned} \quad (3)$$

where τ_0 is the center of the τ distribution and σ_0 is the variation of the distribution. The distribution in the log-Gaussian form is not symmetric, and thus one can calculate the mean lifetime $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right)$ and the dispersion of the lifetimes (standard deviation of the distribution) $\sigma = \tau \sqrt{\exp(\sigma_0^2) - 1}$.³⁸ The fitting procedure provides also a standard uncertainty of determined I , τ , and σ parameters.

A typical PALS spectrum in polymers can be easily resolved into three components characterized by mean lifetimes: the shortest, $\tau_1 = 0.125$ ns, corresponds to the p-Ps annihilation; the intermediate

lifetime τ_2 , 0.3–0.5 ns, is due to free positron annihilation; and the longest lifetime, τ_3 , is due to o-Ps annihilation with their corresponding intensities I_1 , I_2 , and I_3 .³⁹ Taking into account the statistical weights of p-Ps and o-Ps states, the I_1/I_3 ratio was fixed to 1/3. Moreover, the intermediate and longest components were fitted using continuous components yielding the τ_2 and τ_3 mean lifetimes and dispersion parameters σ_2 and σ_3 , respectively.³⁸ The τ distribution is caused by the distribution of the free volume, which is common in polymeric systems. In this case, the studied semicrystalline polymers were composed of crystalline and amorphous phases. In previous works,^{40,41} which presented positron studies of semicrystalline polymers such as polypropylene and polyetheretherketone (PEEK), it was shown that in the crystalline part of positronium does not form; it is located in the amorphous part only. Therefore, in this study, it was assumed that the intermediate lifetime component described by τ_2 and σ_2 parameters corresponds to positron annihilation at the crystalline part, while the longest lifetime described by τ_3 and σ_3 parameters specifically give information about the pores situated in the amorphous regions.

A simple model incorporating quantum-mechanical and empirical considerations provides an analytic expression relating the radius r of the hole (assumed to be spherical) to the observed o-Ps pick-off lifetime (τ_3). According to the Tao–Eldrup equation

$$\tau_3[\text{ns}] = \frac{1}{\lambda_3} = 0.5 \left[1 - \frac{r}{r + \Delta r} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi r}{r + \Delta r}\right) \right]^{-1} \quad (4)$$

where the factor of 0.5 ns is the inverse of the spin-averaged Ps annihilation and $\Delta r = 0.166$ nm represents the depth of the penetration of the Ps-wave function into the walls of the hole.^{42,43} From this equation, the normalized $y(V)$ size distributions of free volume of the empty spaces/pores “seen” by Ps in the analyzed materials can be calculated. In this work, it has been made using the equation^{44,45}

$$y(V) = \frac{-L_n(\lambda_3) \frac{d\lambda_3}{dr}}{4\pi r^2} \quad (5)$$

In this equation, the log-normal distributions $L_n(\lambda_3)$ were calculated using τ_3 and σ_3 parameters obtained from the output of the LT-9.0 routine analysis of the measured PALS spectra, while $d\lambda_3/dr$ was calculated from eq 4. The $y(V)$ distributions were normalized to the same area under the curve.

Finally, it should be noted that the calculation of $y(V)$ distributions is based on the spherical free volume hole model (Tao–Eldrup model). However, one must be aware that in the case of polymers, the regions of negligible electron density are rather not spherical; moreover, free volumes need not form separate cavities, being sometimes more like an irregular three-dimensional tangle between the molecules. In fact, some authors developed a relationship between the o-Ps lifetime and the hole dimension in ellipsoidal or cuboid shapes.^{46,47} Unfortunately, these models require detailed information about the eccentricity of an ellipsoid or the cuboid sides. Since, in the studied materials, the shapes and sizes of free volume pores and later the deformation-induced cavities are probably highly variable and additionally change during the deformation process, it is assumed that the non-spherical models may not provide better results than the simple Tao–Eldrup model in which the determined, from the o-Ps lifetime, radius r of the hole should be treated as a radius of an equivalent sphere only.

2.7. Wide-Angle X-ray Scattering (WAXS). The analysis of the crystalline structure of samples was carried out by means of wide-angle X-ray scattering measurements. The measurements were made *in situ* with the use of synchrotron radiation, as described elsewhere.^{48–50} The diffraction from crystallographic planes (110) and (200) (orthorhombic form) of HDPE was investigated in order to determine the crystallite length in the normal directions to this plane, estimated with the Scherrer equation

$$L_{hkl} = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \Theta) \quad (6)$$

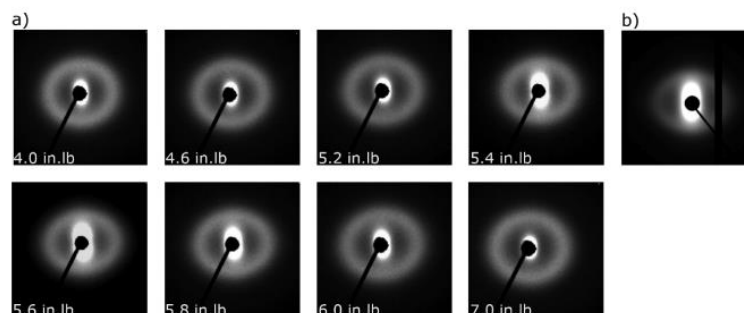


Figure 2. SAXS patterns of HDPE samples deformed to a local strain of 0.25: fixed in the frames with different screw torque values (a) and *in situ* during deformation (b). Direction of deformation: vertical.

where L_{hkl} is the crystallite length in the direction perpendicular to the (hkl) plane, λ is the X-ray wavelength, β is the half-width of a diffraction peak, and Θ is the Bragg's diffraction angle. The deconvolution process of 1D WAXS profiles was performed with the use of WAXSFit software.^{51,52} All the details of the fitting procedure were presented elsewhere.¹⁸

2.8. Transmission Electron Microscopy (TEM). Transmission electron microscopy (TEM) of the ultrathin samples was carried out with a Talos F200X electron microscope. The acceleration voltage was 200 kV. The ultrathin sections approx. 60 nm thick of the film samples were obtained by cryo-ultra-sectioning with an ultramicrotome (PowerTome PC, Boeckeler, USA) equipped with a 35° diamond knife (Diatome, Switzerland). Before cutting, a sample of neat polyethylene was immersed in chlorosulfonic acid for 24 h.⁵³ No staining or chemical treatment was used to sections prior to observation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Adaptation of the PALS Technique for Tracking the Deformation Process of Semicrystalline Polymers.

For technical reasons, the time required to perform a single PALS measurement cannot be significantly shortened (typical exposure time for one material amounts to 24–48 h). At the same time, two identical samples are needed for a single PALS experiment. Consequently, it is not possible to use conventional devices for *in situ* deformation of polymer samples, such as the Tensile Testing Stage by Linkam or similar during PALS experiments. Therefore, a special frame (schematically shown in Figure 1a) enables recording of the positron annihilation lifetime data, keeping the stress state, and so the deformation-induced structural changes of the semicrystalline polymer were designed and fabricated. Two samples were deformed to the selected, identical strain value, fixed in the frames, removed from the tensile machine, and then placed in the PALS apparatus between two detectors (Figure 1b). The result of a conventional PALS measurement is independent of the orientation of the flat sample (even for anisotropic samples, e.g., deformed samples) in relation to the detectors. Therefore, due to technical limitations, the samples during the PALS measurements were mounted perpendicular to each other as schematically presented in Figure 1a. A radioactive source was localized between the samples. In order to analyze the structure of the material at higher strains, each time new samples for stretching and PALS measurement were used.

In order to minimize the relaxation processes of the deformed samples mounted in the frames, optimization of the tightening torque of the screws holding the samples was performed. The samples of high-density polyethylene were deformed to a local strain of 0.25 and mounted in frames with

different values of screw tightening torque ranging from 4 to 7 in.-lb. In the case of high-density polyethylene, stable cavities are usually formed at a local strain of 0.25, and hence possible relaxation processes of the polymer matrix (amorphous or crystalline component) would reduce the intensity of the cavitation phenomenon. At the same time, these processes of healing of cavitation pores can be precisely monitored with the use of the SAXS technique. Additionally, the collected SAXS patterns were compared with the SAXS pattern collected at the synchrotron station in HASYLAB for the same polyethylene with the same value of local strain (0.25), monitored *in situ* during uniaxial stretching. The results of this analysis are presented in Figure 2.

The SAXS pattern collected *in situ* during polyethylene stretching, at a local strain of 0.25 (Figure 2b), was typical for the cavitating polyethylene.⁸ The cavities were of ellipsoidal shape confined by the structure of the lamellar material. They were oriented with their long axis perpendicularly to the deformation direction (intense scattering in the polar region of the SAXS pattern). The SAXS patterns collected for the samples mounted in frames with different values of screw tightening torques were similar. However, the intensity of signal coming from cavities was significantly different. For low (<5.4 in.-lb.) and high (>5.8 in.-lb.) values of screw tightening torque, the intensity of scattering on cavitation pores was significantly lower. This meant that, as a result of the relaxation processes of the polymer matrix, the number of cavities in the samples was significantly reduced. Therefore, the applied values of screw tightening torque were too low or too high, respectively. The scattering on cavities was the highest and comparable with the results collected *in situ* during deformation of polyethylene only for samples fixed using a 5.6 in.-lb. screw tightening torque, and this value was used in the following studies. It has to be emphasized that the above described optimization process of the value of screw tightening torque should be repeated every time a new polymer is analyzed due to the clearly different mechanical properties of the new material.

As already mentioned, a typical time required to perform a single PALS measurement amounts to 24–48 h. Therefore, the effectiveness of frames in holding a stress state in the deformed samples as a function of time was also verified. Figure 1Sa (Supporting Information) shows the SAXS patterns of an HDPE sample deformed to a local strain of 0.25 and mounted in the frame with the screw torque of 5.6 in.-lb. collected 1, 24, 48, 140, 192, and 312 h after clamping the sample. Additionally, in order to estimate quantitatively the intensity

Table 1. Selected Properties of High-Density Polyethylene

	crystalline mass fraction ^a	crystalline volume fraction ^b	melting temperature [°C] ^d	long period (LP) [nm] ^c	thickness of crystals (l_c) [nm] ^c	thickness of amorphous layers (l_a) [nm] ^c
HDPE	0.68	0.64	132.38	20.90	15.62	5.28

^aFrom DSC. ^bBy transforming the crystalline mass fraction with the use of densities of crystalline and amorphous components: $d_c = 1.003 \text{ g/cm}^3$, $d_a = 0.850 \text{ g/cm}^3$.^{3,4} ^cFrom the correlation function.

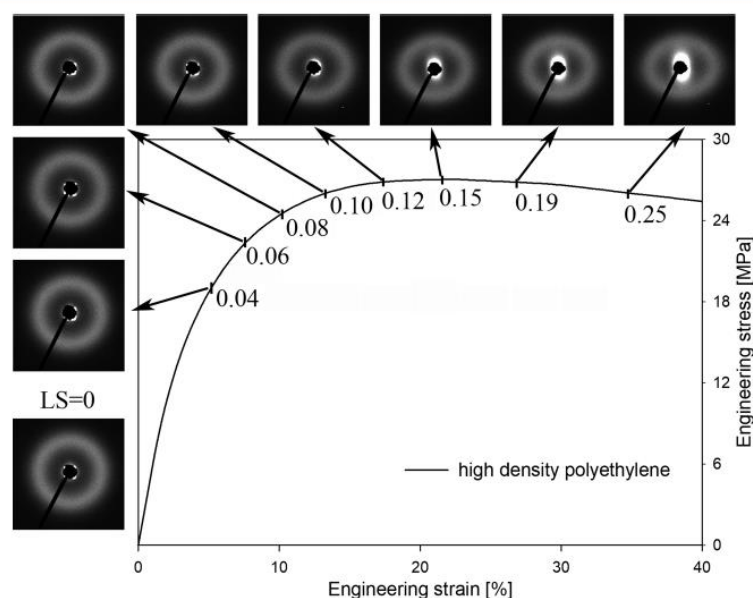


Figure 3. Engineering strain–engineering stress curve of high-density polyethylene. Evolution of SAXS pattern with the increase in the local strain value (LS). Direction of deformation: vertical.

of the relaxation processes in the deformed/clamped sample, the change of maximal intensity of the signal associated with the cavities was also monitored (Figure 2S).

Even 312 h after clamping the sample, the scattering intensity on the cavitation pores observed on the SAXS patterns remained at a similar level (Figure 2S). Also, the deformation-induced ellipsoidal signal coming from the lamellar structure of polyethylene, clearly visible at the SAXS patterns (Figure 1Sa), remained unchanged. The results presented in Figures 1Sa and 2S are therefore a clear evidence of the lack of relaxation processes (healing of cavitation pores and, more general, relaxation of the polymer matrix) in the deformed sample clamped in the frame with a selected screw tightening torque.

The importance of the applied frame system was also confirmed by the measurements carried out for the deformed sample after it was released from the frame after 312 h (Figures 1Sb and 2S). Figure 2S clearly shows that after removing the sample from the frame, a gradual decrease in the scattering intensity on cavitation pores was observed. Additionally, a change in the shape of the signal coming from the lamellar structure of polyethylene from ellipsoidal to symmetrical was observed (Figure 1Sb). The above effects indicated the occurrence of significant relaxation processes in the deformed sample, which were effectively eliminated by the use of an appropriate frame system. Therefore, the PALS analysis performed on a series of samples gradually deformed to higher values of local strain, after proper adaptation of the measurement methodology in order to minimize the relaxation

processes of the polymer matrix, can be treated as a pseudo-*in situ* analysis of plastic deformation of semicrystalline polymer.

3.2. PALS Analysis of Tensile Deformation of High-Density Polyethylene-Amorphous Regions. The initial structure of 1 mm-thick compression-molded high-density polyethylene films was characterized with the use of DSC and SAXS. In Table 1, selected properties of the analyzed polyethylene are presented.

The PALS analysis presented below was performed for polyethylene deformed to a local strain of 0.25, i.e., slightly above the yield point. In Figure 3, the representative engineering strain–engineering stress curve for the analyzed polyethylene as well as the evolution of the SAXS pattern with the increase in the local strain value is shown. The SAXS patterns were collected for each value of local strain analyzed with the use of the PALS technique.

The macroscopic yield point of the studied polyethylene was observed at an engineering strain of 20%, i.e., at the local strain in a range of 0.12–0.15. A change in the shape of the signal associated with the lamellar structures of polyethylene at the yield point was clearly observed—the signal on the SAXS patterns became clearly ellipsoidal (Figure 3). The first signal on the SAXS patterns coming from cavitation pores was also observed at a local strain of 0.12–0.15. As already mentioned, the asymmetrical shape of the scattering signal (mainly in the polar part of SAXS patterns) indicates the presence of ellipsoidal cavities. Cavities remain oriented with their long axis perpendicular to the deformation direction (along the interlamellar layers between the lamellae oriented normally to

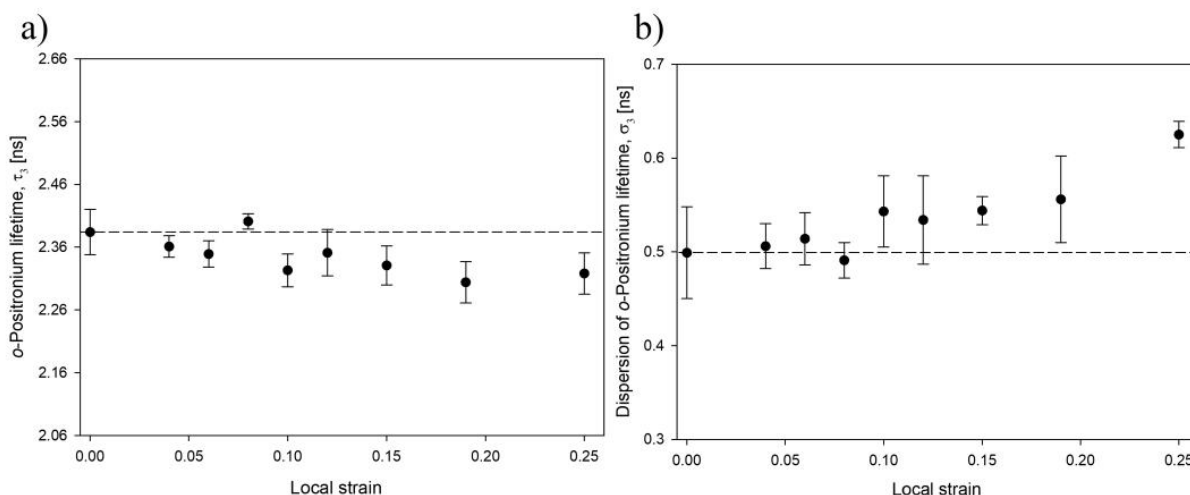


Figure 4. Mean ortho-positronium lifetime (τ_3) (a) and dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3) (b) for high-density polyethylene as a function of local strain. The dashed lines represent the value for undeformed samples.

the deformation direction). With the increase in the local strain value, the intensity of scattering, and thus the cavitation phenomenon, gradually increased.

In Figure 4, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) and its dispersion (σ_3) as a function of local strain values for high-density polyethylene are presented. The results of the obtained spectra are presented in Table 2 (due to the lack of significant

Table 2. Results of Positron Lifetime Spectra Analysis for Polyethylene before and after Plastic Deformation

LS	mean lifetime		dispersion lifetime δ_3 [ps]	intensity $I_1 + I_3$ [%]
	τ_1 [ps]	τ_3 [ps]		
0.00	125	2384 ± 36	499 ± 49	26.31 ± 0.32
0.04	125	2361 ± 17	506 ± 24	27.30 ± 0.17
0.06	125	2349 ± 21	514 ± 28	26.74 ± 0.17
0.08	125	2401 ± 12	491 ± 19	27.22 ± 0.10
0.10	125	2323 ± 26	543 ± 38	27.01 ± 0.20
0.12	125	2351 ± 37	534 ± 47	26.05 ± 0.36
0.15	125	2331 ± 31	544 ± 15	25.76 ± 0.10
0.19	125	2304 ± 33	555 ± 46	26.38 ± 0.25
0.25	125	2318 ± 33	625 ± 14	28.63 ± 0.10

changes of $I_1 + I_3$ as a function of local strain, no further discussion of this parameter was presented in the manuscript). As shown in Figure 4a, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) initially gradually decreased in a strain range of 0–0.19 and then increased slightly for a local strain of 0.25 but was still below the value for an undeformed sample. This meant that the average size of the free volume pores of the amorphous phase, in the studied range of strains, was generally lower than of the undeformed sample. This effect seemed surprising, especially for the samples deformed to the local strains of 0.12–0.15 and higher, in the case of which the cavitation phenomenon, i.e., the process of formation of stable and large cavities compared to the free volume pores, was already clearly visible. In order to verify the observed trend, a volume strain analysis was additionally carried out (Figure 3S).

As in the case of the ortho-positronium lifetime analysis, the volume strain initially gradually decreased in the range of the

strain values 0–0.12. This effect was clearly induced by an increase in the packaging density of macromolecules (or their fragments) mainly in the amorphous layers. For higher strains (above 0.15), a dynamic increase in volume strain was observed, certainly caused by the appearance of the cavitation phenomenon. Thus, the volume strain analysis was more sensitive in comparison to the ortho-positronium lifetime analysis to the appearance of cavities in the polymer, and this difference will be discussed later in the article.

With the use of the PALS technique, the averaged information from the entire sample is obtained, regardless of the local microstructure of the polyethylene. In the case of ortho-positronium lifetime analysis, this averaged information is only related to the amorphous component. It is also well known that in the case of polymers with a lamellar structure, the mechanical response of the amorphous regions depends on the orientation of adjacent crystals with respect to the deformation direction. This effect is schematically illustrated in Figure 5a.

In the case of the lamellae oriented parallel to the stretching direction (0°), the compression stress component is generated in the normal direction to the basal plane of the lamellae. As a consequence, the thinning process of the amorphous layers will be observed (expected decrease in the long period value). As a result, the decrease in mean size of free volume pores of the amorphous phase in these regions of the sample would be expected. On the other hand, the lamellae oriented perpendicular to the stretching direction (90°) will undergo the separation process (expected increase in the long period value). In this case, the thickness of the amorphous layers will increase and, thus, the increase in the mean size of free volume pores in these regions of the sample would be observed. For lamellae oriented diagonally (45°), the shearing processes will dominate. The influence of the deformation process on the long period value (determined with the use of the Lorentz approach) was verified experimentally for the sample deformed to a local strain of 0.15 (Figure 6).

The long period value for the undeformed sample was ~ 22.4 nm (a value slightly higher than the value of LP determined from the correlation function given in Table 1) and was

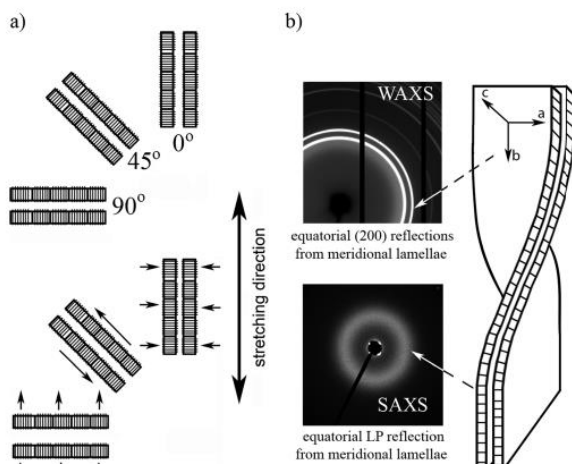


Figure 5. Different deformation micromechanisms of the amorphous component during uniaxial stretching (a). Schematic of a twisted stack of lamellae in the meridional region of the spherulite and the corresponding WAXS/SAXS patterns (b).

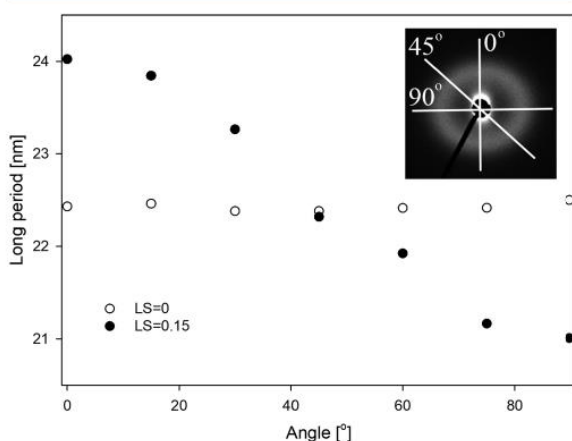


Figure 6. Long periods determined from SAXS patterns in a function of angle (inset: 0°-profile collected along the stretching direction, 90°-profile collected perpendicular to the stretching direction) for the non-deformed sample (open symbols) and sample deformed to a local strain of 0.15 (filled symbols). Direction of deformation: vertical.

constant regardless of the analyzed direction, which is a typical situation for the isotropic sample. In the case of a deformed sample, only for diagonally oriented lamellae, the long period was similar to the value observed for undeformed sample. Meanwhile, for the lamellae oriented fully parallel or fully perpendicular to the stretching direction, the value of long period was the lowest (~ 21 nm) or the highest (~ 24 nm), respectively. The observed changes of long period will cause a proportional evolution of the size of the free volume pores of the amorphous phase. Therefore, as a result of the deformation process, an increase (broadening) in the dispersion of the size of the free volume pores of the amorphous phase should be observed. In fact, this effect was confirmed by PALS measurements (Figure 4b), and with an increase in the local strain value, the increasing in the dispersion of orthopositronium lifetime was clearly observed. It must be noted

that the dynamics of changes of the dispersion of orthopositronium lifetime was apparently higher after the initiation of the cavitation phenomenon.

As mentioned before, the changes of the mean orthopositronium lifetime and its dispersion are directly correlated with the changes of the size of the free volume pores of the amorphous component. In Figure 7, the normalized size

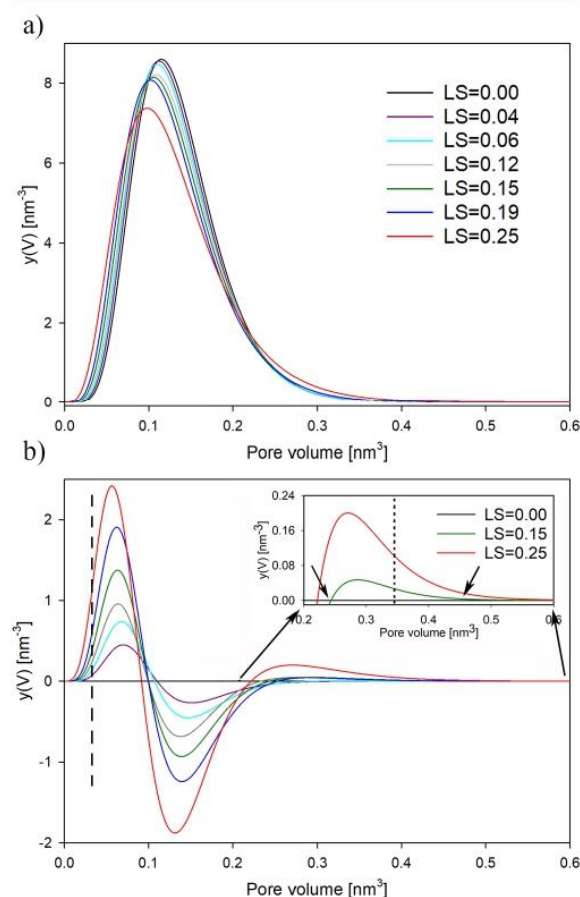


Figure 7. Normalized size distributions of free volume pores of the amorphous phase of non-deformed polyethylene and samples deformed to selected local strains: as collected (a) and after subtraction of the distribution for the non-deformed sample (b).

distributions of the free volume pores of the undeformed polyethylene and the samples deformed to subsequent, gradually higher local strains are presented. Additionally, for a better visualization of PALS data, the distributions for deformed samples, after subtracting the distribution for undeformed polyethylene, are also shown (Figure 7b).

With an increase in local strain, a gradual shift of the maximum size distribution of the free volume pores toward lower values was observed. At the same time, the broadening of the distributions was clearly observed. As a result, a gradual increase in the fractions of free volume pores with lower and higher volumes, in relation to the undeformed polyethylene, was observed (Figure 7b). Moreover, the analysis of the distributions presented in Figure 7b showed that the relative content of the free volume pores with smaller diameters was

significantly higher, clearly indicating that the mean “packing” density of the amorphous regions, in the analyzed range of local strain values, became higher. Only in the case of relatively few amorphous layers, probably located between lamellae oriented normally to the deformation direction, did the deformation process lead to an increase in the diameter of the free volume pores.

To understand the relation between the deformation-induced evolution of the free volume of the amorphous phase and the initiation of cavitation phenomenon, a detailed analysis of the changes of long period and thickness of crystalline/amorphous layers as a function of local strain was performed (Figure 8). In order to estimate the above-

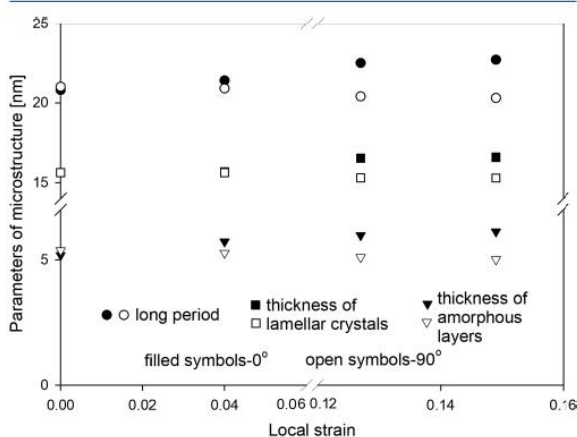


Figure 8. Long periods and thickness of amorphous/crystalline layers determined from SAXS patterns as a function of local strain (0° -profile collected along the stretching direction, 90° -profile collected perpendicular to the stretching direction).

mentioned parameters of the microstructure, the correlation function was used. The exemplary correlation function and the methodological details are demonstrated in Figure 4S. The analysis was performed in a range of local strains of 0–0.15. For higher strains, the scattering from the cavities was already very intense and partially “covered” the scattering from the lamellar structures (especially for the 0° direction).

The change of the long period value was already clearly visible for a local strain of 0.04. The range of the observed changes depended on the analyzed direction: the value of the long period increased for the lamellae oriented perpendicular to the deformation direction and decreased for the lamellae oriented parallel. An analogical trend of changes was observed in the case of the amorphous component/layers. At the same time, the thickness of the lamellar crystals remained practically constant. Hence, at a local strain of 0.04, the deformation process took place mainly in the amorphous phase. For higher strains, a gradual increase or decrease in long period was observed for lamellae oriented perpendicular or parallel to the deformation direction, respectively. A similar trend of changes was observed for both the amorphous and crystalline layers. Thus, at this stage of deformation, both components actively participate in the deformation processes.

In the case of sample regions with lamellae oriented perpendicular to the deformation direction, the thickness of the amorphous layers increased from 5.2 to 6.1 nm (at a local strain of 0.15). Based on the above presented data, the change

of mean volume of the free volume pores of the amorphous phase in these regions was estimated. It is known that for high-density polyethylene, the number of free volume pores in the amorphous phase amounts to $0.8 \times 10^{27} \text{ m}^{-3}$ (0.8 nm^{-3}).⁵⁵ Taking into account the average volume of free volume pores for undeformed polyethylene, determined in PALS experiments (0.116 nm^3 , Figure 7a), each cubic nanometer of the amorphous component contained on average of 0.0982 nm^3 of free volume ($0.8 \times 0.116 \text{ nm}^3$). At a local strain of 0.15, the thickness of the amorphous layers increased by 0.9 nm (from 5.2 to 6.1 nm). Therefore, each nanometer of the amorphous layers along its thickness increased by 0.173 nm ($0.9 \text{ nm}/5.2 \text{ nm}$). This, in turn, corresponded to the “extra”, deformation-induced free volume of 0.173 nm^3 (assuming the lack of “flowing in” of the macromolecules into analyzed interlamellar regions). Thus, the change of the thickness of amorphous layers by 0.9 nm induced the increase in the content of free volume in each cubic nanometer of amorphous component to 0.2712 nm^3 ($0.0982 \text{ nm}^3 + 0.173 \text{ nm}^3$). Assuming that the number of free volume pores during deformation did not change, the mean size of free volume pores of the amorphous phase in the analyzed region of the sample (between lamella oriented perpendicular to the deformation direction) was 0.339 nm^3 ($0.2712 \text{ nm}^3/0.8$). This value was marked in Figure 7b (inset, dotted line). A similar analysis was carried out for the amorphous layers localized between the lamellae oriented parallel to the deformation direction. In this region of the sample, at a local strain of 0.15, the decrease in thickness of amorphous layers from 5.3 to 5.0 nm was observed. This, in turn, led to a decrease in mean volume of free volume pores to 0.0425 nm^3 (the value was marked in Figure 7b, dashed line).

The above estimated pore volumes for the amorphous regions, where its increase or decrease should be the highest, were in the range of values determined experimentally in PALS tests. The deformation-induced evolution of the dimension of free volume pores had, therefore, a gradual character/nature, proportional to the observed changes of the thickness of the amorphous layers. At the same time, at a local strain of 0.15, the fraction of the largest pores (Figure 7b, inset) had a mean radius of $\sim 0.41 \text{ nm}$ ($\sim 0.30 \text{ nm}^3$). It must be noted that the appearance of new fraction pores with a higher volume (visible in PALS experiments) took place exactly at the time of the initiation of cavitation phenomenon, detected by the SAXS technique. The above determined mean radius of pores may therefore correspond to at least one of the dimensions of cavitation pores.

The SAXS pattern for a local strain of 0.15, seen in Figure 3, served as a source of information about the initial radii of gyration of the cavities, determined with the use of the approach described by Yamashita and Nabeshima.³⁶ The details of performed analysis are illustrated in Figure 5S. The signal coming from the lamellar structures of polyethylene was subtracted from the experimental data before further analysis as demonstrated in Figure 5Sa. Then, the linear part of the relation $\ln(I) \text{ vs } h^2$, in the range of the highest values of h^2 , was used to determine the radius of gyration of the smallest cavities (Figure 5Sb). The radius of gyration of the smallest cavities amounted to 9.1 nm. Additionally, the radii of gyration of the larger cavities and the relative content of individual fractions were also estimated (the methodological details are presented in Section 2). The contents of cavities with radii of gyration of about 11.3, 14.5, 18.0, and 19.1 nm were 0.33, 0.19, 0.07, and 0.03, respectively. The most numerous, however, was the

fraction of the smallest cavities (9.1 nm), the content of which was 0.37 (the determined values of the radii of gyration are collected in Figure 6S). The mean radius of gyration of the cavities was therefore ~ 11.9 nm.

As shown in Figure 9, the SAXS patterns collected in the normal direction to the surface of the sample (DD-TD) and in

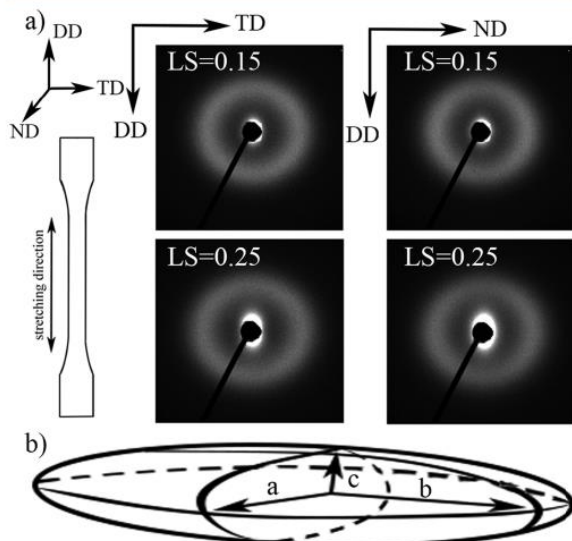


Figure 9. SAXS patterns collected along different directions for local strain of 0.15 and 0.25 (a). Schematic visualization of the cavitation pore (b).

the transverse direction (DD-ND) were practically identical. It evidenced that the cavities were of ellipsoidal shape and the lengths of ellipsoid axes along the a and b directions (Figure 9b) were similar. We can therefore determine the initial dimension of cavities along the long axis from the equation

$$a = b = \sqrt[3]{\frac{(SR_g^2 - c^2)}{2}} \quad (7)$$

where a/b is the radius of the ellipsoidal cavities determined along the longer axes, R_g is the mean radius of gyration of the cavities determined by SAXS (11.9 nm), and c is the radius of the ellipsoidal cavities determined along the shorter axis.

It is commonly accepted that the cavities are formed in the amorphous regions/layers.⁸ Thus, the radius of the ellipsoidal cavities along the short axis (c) should not be higher than 50% of the thickness of the amorphous layers. At a local strain of 0.15, the thickness of the amorphous layers between the lamellae oriented perpendicular to the deformation direction amounted to 6.1 nm. Hence, the radius of cavities along the c axis should not exceed ~ 3 nm (this parameter/dimension of cavitation pores should therefore be within the detection range of the PALS technique). It therefore seems logical that the mean radius of free volume pores with the highest volume, determined above in the PALS experiment (~ 0.41 nm), corresponded, in fact, to the radius of the ellipsoidal cavities along the shorter axis. If we make such an assumption, then the initial radius of cavities along the a/b axes will amount to 18.8 nm (eq 7). The initial shape of cavities was therefore highly anisotropic with an aspect ratio amounting to ~ 45 (18.8 nm/0.41 nm).

Until now, there was no direct method to determine the dimensions of anisotropic cavities at the onset of their formation. In the past, this parameter was characterized by calculating the radius of gyration from SAXS data, assuming that the dimension of the anisotropic cavities along the shortest axis (c axis) was equal to the thickness of the amorphous layers. However, this assumption has not been verified/confirmed experimentally. As a consequence, the initial aspect ratio of the cavities was underestimated. In our work, the radius of gyration was calculated in the classical way, while the dimension of cavities along the shortest axis was determined experimentally using the PALS technique. Therefore, it can be assumed that the ultra-anisotropic concept of cavities (at the onset of cavities formation) presented in this work is more realistic.

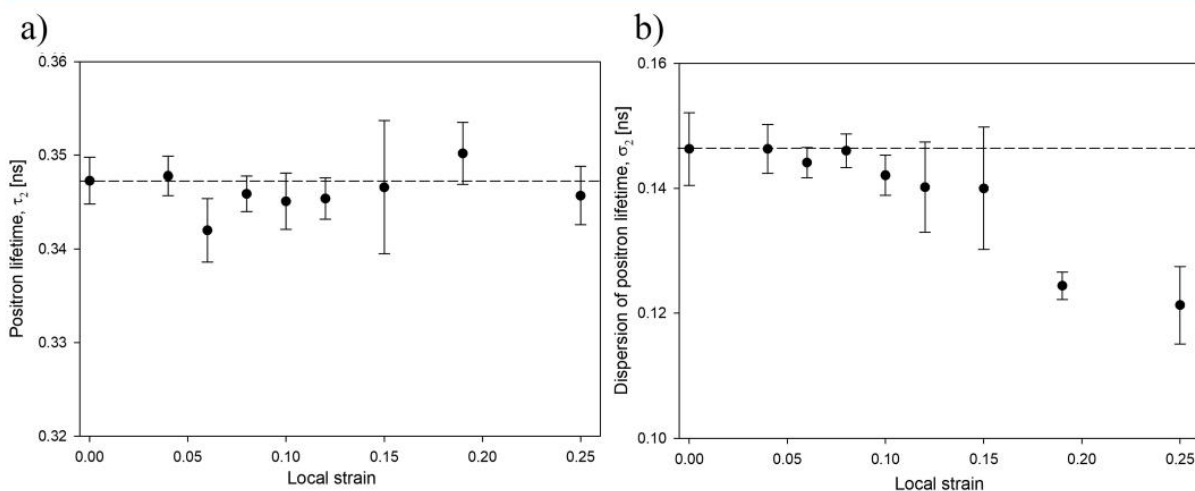


Figure 10. Mean positron lifetime (τ_2) (a) and dispersion of positron lifetime (σ_2) (b) for high-density polyethylene as a function of local strain. The dashed lines represent the value for the undeformed sample.

An analogical analysis was performed for the sample deformed to the $LS = 0.25$. The radii of gyration of the cavities and the relative content of individual fractions amounted to 8.0 nm (0.31), 10.8 nm (0.39), 12.5 nm (0.18), 14.1 nm (0.08), and 19.2 nm (0.03) (Figure 6S). Thus, the mean radius of gyration of the cavities was ~ 10.6 nm. At the same time, at a local strain of 0.25, the fraction of the largest pores (Figure 7b, inset) had a mean radius of ~ 0.42 nm (~ 0.32 nm³). So, the mean radius of cavities along the a/b axes was 16.9 nm (eq 7). At a higher strain, the aspect ratio of cavities therefore decreased and amounted to ~ 40 (16.9 nm/0.42 nm). This trend will be continuing until the full reorientation of cavitation pores (elongation of cavitation pores in the deformation direction), which in the case of polyethylene usually occurs in a range of strains of 0.6–1.

The initial dimension of the ellipsoidal cavities along a/b axes (for $LS = 0.15$, 18.8 nm) was practically outside the upper detection limit of the SAXS technique. This, in turn, explained the lack of the scattering signals in the equatorial regions of the SAXS patterns. For a higher strain, 0.25, the dimension of the ellipsoidal cavities along a/b axes was lower, which resulted in a scattering signal in the equatorial region of the SAXS patterns (Figure 9a). However, the scattering intensity in the equatorial zone of the SAXS patterns was still clearly lower than that in the polar region.

The initial dimension of the ellipsoidal cavities along a/b axes for both analyzed local strains (0.15 and 0.25) cannot be directly observed by the PALS method since this technique caught only one, the shortest dimension of the cavities, namely along the c axis. This is connected with the fact that the lifetime of o-Ps depends on the probability of pick-off annihilation with electrons from the surrounding molecule and the shortest distance between the molecules and central point of the ellipsoidal cavities is along the c axis. Consequently, this explained an insignificant increase in the mean o-positronium lifetime after the initiation of cavitation phenomenon (Figure 4a) with a simultaneous increase in the volume strain (Figure 3S, contribution of the whole, deformation-induced volume, regardless of the initial dimension or shape of the cavities).

3.3. PALS Analysis of Tensile Deformation of High-Density Polyethylene-Crystalline Regions. In Figure 10, the mean positron lifetime (τ_2) and its dispersion (σ_2) as a function of local strain values are presented. The results of the obtained spectra are presented in Table 3. As shown in Figure 10a, the mean positron lifetime (τ_2) was practically constant in the analyzed range of strains. This meant that the average

Table 3. Results of Positron Lifetime Spectra Analysis (τ_2 and σ_2) for Polyethylene before and after Plastic Deformation

LS	mean lifetime τ_2 [ps]	dispersion lifetime δ_2 [ps]
0.00	347.3 \pm 2.5	146.3 \pm 5.8
0.04	347.8 \pm 2.1	146.3 \pm 3.9
0.06	342.0 \pm 3.4	144.1 \pm 2.4
0.08	345.9 \pm 1.9	146.0 \pm 2.7
0.10	345.1 \pm 3.0	142.1 \pm 2.4
0.12	345.4 \pm 2.2	140.2 \pm 7.2
0.15	346.6 \pm 7.1	140.0 \pm 9.8
0.19	350.2 \pm 3.3	124.4 \pm 2.2
0.25	345.7 \pm 3.1	121.3 \pm 6.2

interplanar distances in the crystals, characteristic for undeformed polyethylene, did not change during deformation. Certainly, as in the case of the above analyzed amorphous component, in some regions of the sample, a decrease or increase in the interplanar distance in the crystals was induced; however, the average value remained at the level observed for the reference/undeformed material. In order to confirm the above statement, Figure 11 shows an example of the changes in

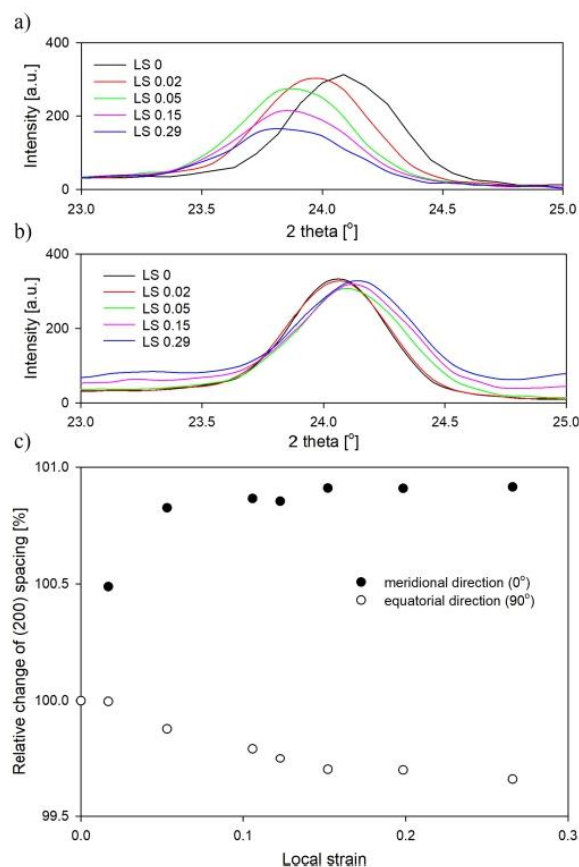


Figure 11. Intensity profiles of the (200) reflection collected along the meridional (0° , (a)) and equatorial (90° , (b)) directions of the WAXS pattern as a function of local strain. Relative change of the (200) spacing (c).

intensity profile of the polar (0° , Figure 5) and equatorial (90° , Figure 5) (200) reflection as a function of strain. The (200) peak collected along the deformation direction gradually moved to a smaller scattering angle, indicating an increase in interplanar spacing under strain (Figure 11a). In parallel, the (200) peak collected perpendicular to the deformation direction gradually shifted to a higher value of 2θ angles as a result of decrease in interplanar spacing (Figure 11b). It is worth noting that the range of the observed changes of (200) spacing under strain was relatively small, i.e., below 1% (Figure 11c). Even after activation of the micromechanisms of plastic deformation of crystals (crystallographic slips or deformation-induced martensitic transformation (Figure 7S)), no significant changes of (200) spacing were registered. Thus, the mutually compensating effects activated in the crystalline component

(increase or decrease in interplanar spacing) and their relatively small range had an insignificant influence on changes of the mean positron lifetime (τ_2) in the analyzed range of strains (Figure 10a).

Meanwhile, clear changes of the value of dispersion of positron lifetime as a function of local strain were observed (σ_2 , Figure 10b). It must be noted that the dynamics of changes of the dispersion of positron lifetime was the highest in a range of local strains of 0.12–0.19, i.e., after the initiation of plastic deformation processes of polyethylene (yield point) or activation of the cavitation phenomenon. In order to understand the nature of the observed changes, a deeper analysis of processes activated in the crystalline component was carried out. Figure 7S presents the 2D WAXS patterns collected for the analyzed polyethylene deformed to the selected values of local strain. The 1D profiles (Figure 8S) collected along the three characteristic directions (Figure 7S) were used to determine the length of undisturbed fragments of crystals in the direction normal to (110) and (200) planes with the use of equation proposed by Scherrer (eq 6). The deconvolution process of WAXS profiles with the use of WAXSFit software was performed in order to evaluate the half-width of selected peaks. The presence of crystalline (orthorhombic or orthorhombic/monoclinic) and amorphous component was taken into account. The exemplary results of the performed process of deconvolution are presented in Figure 8Sa–c, respectively.

The crystallite lengths determined for the undeformed polyethylene in the direction normal to the population of planes (110) and (200) were 31.3 and 22.6 nm, respectively, regardless of the analyzed direction. The difference between the determined values and the length of lamellar crystals observed at the TEM micrograph (Figure 12a) was induced mainly by the phenomenon of lamellae twisting⁵⁶ and the presence of crystal defects (lamellae necking or branching, Figure 12b). Figure 13 presents the relative changes of the crystallite length in the direction normal to the analyzed populations of crystallographic planes as a function of local strain.

The crystallite length, determined in the direction normal to the (200) plane along the deformation direction (0°), gradually decreased in the range of analyzed strains. At a local strain of 0.26, the undisturbed crystallite length was 10% lower than in the case of undeformed polyethylene. The reduction of the crystallite length can be explained by the relative displacement (slips) of adjacent crystalline blocks within individual lamellae, resulting in the loss of local order, as postulated by Strobl et al.^{25,45} The local displacement of crystal fragments probably took place along the planes with the highest density/content of structural defects. As a consequence, the content/number of defects in the already formed, smaller fragments of crystal was reduced. This, in turn, would explain the decrease in dispersion of positron lifetime (σ_2) in the PALS experiment (the crystalline component “visible” for PALS became more homogeneous).

At the same time, we could observe a clear difference in the intensity of changes of the crystallites’ length depending on the analyzed direction. The reduction of crystallite length determined in the direction normal to the (200) plane, perpendicular to the deformation direction (90°), was markedly higher. At a local strain of 0.26, the undisturbed crystallite length was 18% lower than in the case of undeformed polyethylene. As presented in Figure 5b, the

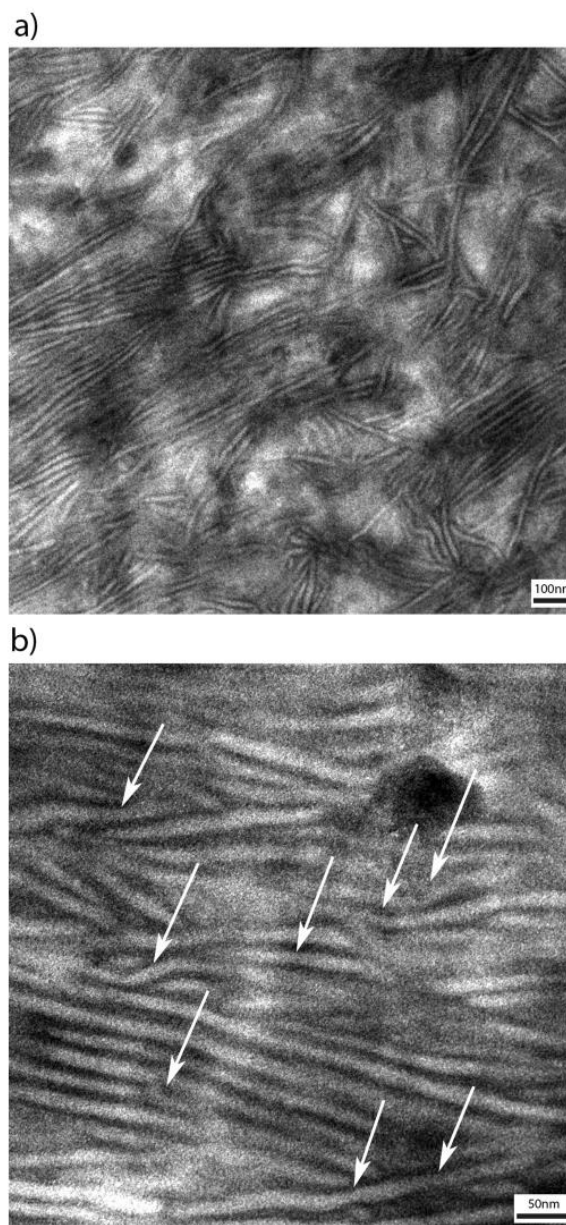


Figure 12. TEM micrographs of lamellar structure of undeformed polyethylene (a, b). Selected defects of lamellae were pointed by arrows (b).

(200) reflection in the equatorial sector of the WAXS patterns arise from the lamellar crystals oriented parallel to the deformation direction. This meant that the intensity of the displacement of crystalline blocks (loss of local order without losing integrity of lamellar crystals—the signal from the lamellar structures was still clearly visible in the equatorial region of SAXS patterns, Figure 3) was clearly higher for the population of lamellae arranged parallel to the deformation direction. An analogical effect was observed in the case of crystallite length determined in the normal direction to the (110) planes (Figure 13b). For all analyzed directions, a

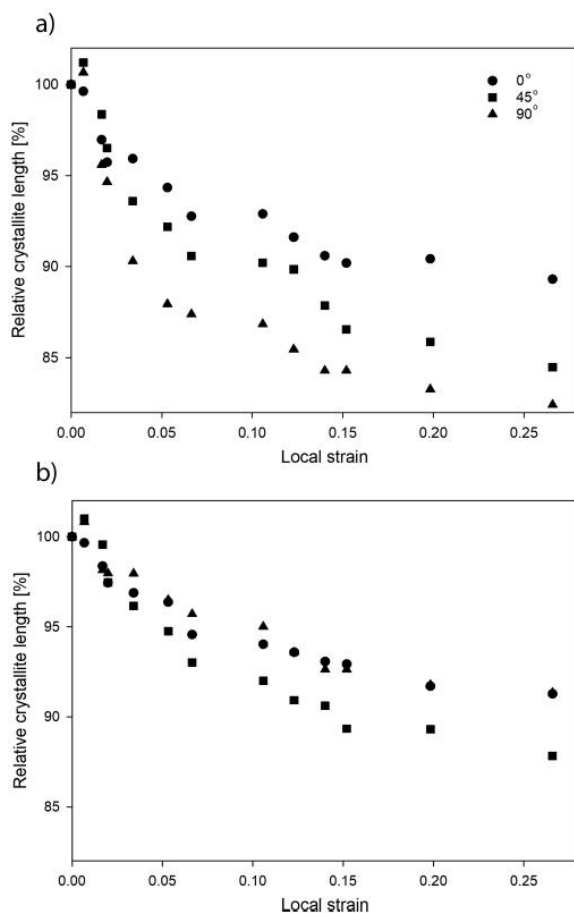


Figure 13. Change of undisturbed crystallite length in the normal direction to (200) (a) and (110) (b) planes as a function of local strain.

gradual decrease in the crystallite length with a strain was observed. However, the reduction of crystallite length was the highest for the diagonal direction (45°). The (110) reflection in the diagonal region of the WAXS patterns also arises from the lamellae oriented parallel to the stretching direction.

In our recent paper,³² the disappearance of the long period of polypropylene (at SAXS patterns) for the population of lamellae oriented parallel to the deformation direction above a local strain of 1.5 was observed (the long period from the lamellar crystals oriented at another angles was still clearly visible). This effect was induced by the decrease in thickness of crystalline/amorphous layers below the value at which the interfacial tension exceeds the combined plastic shear resistance of both phases. At the same time, it is possible to estimate the critical thickness of a layered two-component system below which the layered structure disintegrates from the equation

$$\lambda = X / (c\tau_c + (1 - c)\tau_a) \quad (8)$$

where X is the interface energy, τ_c and τ_a are the plastic shear resistance of crystalline and amorphous layers, respectively, and c is the crystalline volume fraction.

In the case of polyethylene, this critical thickness is at a level of 14.5 nm for $X = 0.093 \text{ J/m}^2$,⁵⁷ $\tau_c = 7.2 \text{ MPa}^2$, $\tau_a = 5 \text{ MPa}$,⁵⁸

and $c = 0.64$ (Table 1). At a local strain of 0.15, the value of long period for the population of lamellae oriented parallel to the deformation direction was still clearly above the critical thickness ($\sim 20 \text{ nm}$, Figure 8); however, some disintegration processes in these lamellae were evidently activated.

4. CONCLUSIONS

In this work, for the first time, a positron annihilation lifetime spectroscopy was used to analyze the micromechanisms of plastic deformation of semicrystalline polymer. An appropriate adaptation of the PALS technique was performed (frame system and optimization of the tightening torque of the screws holding the deformed samples during the PALS experiment) in order to obtain the measurements conditions analogically as in the case of *in situ* analyses. Then, the PALS analysis of the plastic deformation of high-density polyethylene as a representative semicrystalline polymer was performed. The studies were carried out in a range of local strains of 0–0.25 (the yield point was observed at LS = 0.12–0.15).

It was demonstrated that the deformation-induced evolution of the dimension of free volume pores had a gradual character/nature, proportional to the observed changes of the thickness of the amorphous layers. It was shown that in the studied range of strains, the average size of the free volume pores of the amorphous phase generally decreased (in comparison to the undeformed polyethylene) even after the initiation of the cavitation phenomenon. This effect was induced by the initial dimension of cavitation pores. The simultaneous use of the PALS/SAXS techniques allowed us to demonstrate that the initial shape of cavities was highly anisotropic (ellipsoidal) with the aspect ratio amounting to ~ 45 (PALS technique caught only one, the shortest dimension of the cavities). It was also shown that the cavitation phenomenon was responsible for the increase in the dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3).

The mean positron lifetime (τ_2) was practically constant in the analyzed range of strains even after activation of the micromechanisms of plastic deformation of crystals. This phenomenon was induced by the mutually compensating effects activated in the crystalline phase (increase or decrease in interplanar spacing depending on the sample region) and a relatively small range of observed changes. At the same time, a clear change of the dispersion of positron lifetime as a function of local strain was observed. This effect was correlated with the reduction of the crystallite length by the relative displacement (slips) of adjacent crystalline blocks within individual lamellae. The deformation-induced, local displacement of crystal fragments took place along the planes with the highest density of structural defects, and as a consequence, the content of structural defects in smaller fragments of the crystal was reduced. Thus, at higher strains, the crystalline phase “visible” for PALS became more homogeneous.

Using the PALS technique, the analysis of the deformation process of the amorphous/crystalline component of semicrystalline polymers in a way that is unavailable for other commonly used techniques, such as SAXS or WAXS, is possible. This technique is therefore an original and unique source of information on plastic deformation of such materials. It must be also noted that in this article, only one polymer deformed slightly above the yield point was analyzed. Therefore, the potential significance of the PALS technique in the context of the analysis of further stages of deformation of polyethylene as well as the deformation processes of other semicrystalline polymers including the influence of their

microstructure (degree of crystallinity, orientation of crystals, etc.) or deformation conditions (temperature and strain rate) seems to be very promising.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.1c01258>.

SAXS patterns and scattering intensity on cavities for deformed HDPE as a function of time and after releasing, volume strain measurements, methodological details of the measurement of the correlation function and the gyration radii, radii of gyrations of the cavitation pores, 2D WAXS patterns for HDPE as a function of strain, and exemplary results of the deconvolution process of WAXS profiles (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Artur Rozanski – Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Lodz 90-363, Poland; orcid.org/0000-0001-7545-6246; Email: rozanski@cbmm.lodz.pl

Authors

Cezary Makarewicz – Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Lodz 90-363, Poland; The Bio-Med-Chem Doctoral School of the University of Lodz and Lodz Institutes of the Polish Academy of Sciences, Lodz 90-237, Poland

Marta Safandowska – Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Lodz 90-363, Poland; orcid.org/0000-0002-9055-487X

Rafal Idczak – Institute of Experimental Physics, University of Wroclaw, Wroclaw 50-204, Poland; orcid.org/0000-0002-4001-8649

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.1c01258>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The project was financed from funds of the National Science Centre on the basis of the decisions number DEC- 2018/30/E/ST8/00364.

■ REFERENCES

- Peterson, J. M.; Lindenmeyer, P. H. Screw dislocations in anisotropic media. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4051–4053.
- Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Deformation Mechanisms and Plastic Resistance in Single-Crystal-Textured High-Density Polyethylene. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5036–5053.
- Bartczak, Z.; Cohen, R. E.; Argon, A. S. Evolution of the Crystalline Texture of High-Density Polyethylene during Uniaxial Compression. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4692–4704.
- Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Texture Evolution in Large-Strain Simple Shear Deformation of High-Density Polyethylene. *Polymer* **1994**, *35*, 3427–3441.
- Pope, D. P.; Keller, A. Deformation of Oriented Polyethylene. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1975**, *13*, 533–566.
- Petermann, J.; Schultz, J. M. Lamellar Separation during Deformation of High-Density Polyethylene. *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 50–54.
- Tagawa, T.; Ogura, K. Piled-Lamellae Structure in Polyethylene Film and Its Deformation. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1980**, *18*, 971–979.
- Pawlak, A.; Galeski, A.; Rozanski, A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 921–958.
- Pawlak, A.; Galeski, A. Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9688–9697.
- Humbert, S.; Lame, O.; Chenal, J. M.; Rochas, C.; Vigier, G. New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-Situ SAXS Measurements. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7212–7221.
- Xiong, B. J.; Lame, O.; Chenal, J. M.; Rochas, C.; Seguela, R.; Vigier, G. Temperature-Microstructure Mapping of the Initiation of the Plastic Deformation Processes in Polyethylene via In Situ WAXS and SAXS. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5267–5275.
- Pawlak, A.; Krajenta, J.; Galeski, A. Cavitation phenomenon and mechanical properties of partially disentangled polypropylene. *Polymer* **2018**, *151*, 15–26.
- Rozanski, A.; Idczak, R. Influence of non-polymeric substances localized in the amorphous phase on selected properties of semicrystalline polymers. *Eur. Polym. J.* **2015**, *69*, 186–200.
- Rozanski, A.; Galeski, A.; Debowska, M. Initiation of Cavitation of Polypropylene during Tensile Drawing. *Macromolecules* **2011**, *44*, 20–28.
- Rozanski, A.; Krajenta, A.; Idczak, R.; Galeski, A. Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on free volume and cavitation phenomenon. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2016**, *54*, 531–543.
- Rozanski, A.; Galeski, A. Controlling Cavitation of Semicrystalline Polymers during Tensile Drawing. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7273–7287.
- Krajenta, A.; Rozanski, A.; Idczak, R. Morphology and properties alterations in cavitating and non-cavitating high density polyethylene. *Polymer* **2016**, *103*, 353–364.
- Krajenta, A.; Rozanski, A. The Influence of Cavitation Phenomenon on Selected Properties and Mechanisms Activated During Tensile Deformation of Polypropylene. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2016**, *54*, 1853–1868.
- Pawlak, A.; Rozanski, A.; Galeski, A. Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene. *Mech. Mater.* **2013**, *67*, 104–118.
- Wang, H. P.; Ansems, P.; Chum, S. P.; Hiltner, A.; Baer, E. Amorphous phase of propylene/ethylene copolymers characterized by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1488–1495.
- Gleiter, H.; Argon, A. S. Plastic Deformation of Polyethylene Crystals. *Philos. Mag.* **1971**, *24*, 71–80.
- Frank, F. C.; Keller, A.; O'connor, A.; Wills, H. H. Deformation Processes in Polyethylene Interpreted in Terms of Crystal Plasticity. *Philos. Mag.* **1958**, *3*, 64–74.
- Bevis, M.; Crellin, E. B. The Geometry of Twinning and Phase Transformations in Crystalline Polyethylene. *Polymer* **1971**, *12*, 666–684.
- Bartczak, Z.; Galeski, A. Plasticity of Semicrystalline Polymers. *Layered Nanostruct. - Polym. Improved Prop.* **2010**, *294-I*, 67–90.
- 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.
- Hobeika, S.; Men, Y.; Strobl, G. Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). *Macromolecules* **2000**, *33*, 1827–1833.
- Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1643–1699.
- Pethrick, R. A. Positron annihilation - A probe for nanoscale voids and free volume? *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1–47.

- (29) Meyendorf, N. G. H.; Nagy, P. B.; Rokhlin, S. I. *Nondestructive materials characterization: With applications to aerospace materials*; Springer Science & Business Media: 2013; Vol. 67.
- (30) Samuels, R. J. Spherulite Structure Deformation Morphology and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Fibers. *J. Polym. Sci. Pol. Sym.* **1967**, *20*, 253–284.
- (31) G'Sell, C.; Hiver, J. M.; Dahoun, A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int. J. Solids Struct.* **2002**, *39*, 3857–3872.
- (32) Rozanski, A.; Galeski, A. Crystalline Lamellae Fragmentation during Drawing of Polypropylene. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5310–5322.
- (33) Perchacz, M.; Rozanski, A.; Kargarzadeh, H.; Galeski, A. Cavitation in high density polyethylene/Al₂O₃ nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2020**, *199*, 108323.
- (34) Wunderlich, B.; Czornyj, G. Study of Equilibrium Melting of Polyethylene. *Macromolecules* **1977**, *10*, 906–913.
- (35) Goderis, B.; Reynaers, H.; Koch, M. H. J.; Mathot, V. B. F. Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1999**, *37*, 1715–1738.
- (36) Yamashita, T.; Nabeshima, Y. A study of the microscopic plastic deformation process in poly(methylmethacrylate)/acrylation of cluster formation du impact modifier compounds by means of small angle X-ray scattering. *Polymer* **2000**, *41*, 6067–6079.
- (37) Coleman, P. G. *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*; World Scientific: New York, 2003.
- (38) Kansy, J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A* **1996**, *374*, 235–244.
- (39) Jean, Y. C.; Van Horn, J. D.; Hung, W. S.; Lee, K. R. Perspective of Positron Annihilation Spectroscopy in Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7133–7145.
- (40) Lind, J. H.; Jones, P. L.; Pearsall, G. W. A Positron-Annihilation Lifetime Study of Isotactic Polypropylene. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1986**, *24*, 3033–3047.
- (41) Nakanishi, H.; Jean, Y. C.; Smith, E. G.; Sandreczki, T. C. Positronium Formation at Free-Volume Sites in the Amorphous Regions of Semicrystalline Peek. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1989**, *27*, 1419–1424.
- (42) Tao, S. J. Positronium Annihilation in Molecular Substances. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5499–5510.
- (43) Eldrup, M.; Lightbody, D.; Sherwood, J. N. The Temperature-Dependence of Positron Lifetimes in Solid Pivalic Acid. *Chem. Phys.* **1981**, *63*, 51–58.
- (44) Gregory, R. B. Free-Volume and Pore-Size Distributions Determined by Numerical Laplace Inversion of Positron-Annihilation Lifetime Data. *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 4665–4670.
- (45) Deng, Q.; Zandiehnam, F.; Jean, Y. C. Free-Volume Distributions of an Epoxy Polymer Probed by Positron-Annihilation - Temperature-Dependence. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1090–1095.
- (46) Jasinska, B.; Koziol, A. E.; Goworek, T. Ortho-positronium lifetimes in nonspherical voids. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1996**, *210*, 617–623.
- (47) Jean, Y. C.; Shi, H. Positronium Lifetime in an Ellipsoidal Free-Volume Hole of Polymers. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *172*, 806–814.
- (48) Buffet, A.; Rothkirch, A.; Dohrmann, R.; Korstgens, V.; Kashem, M. M. A.; Perlich, J.; Herzog, G.; Schwartzkopf, M.; Gehrke, R.; Muller-Buschbaum, P.; Roth, S. V. P03, the microfocuss and nanofocuss X-ray scattering (MiNaXS) beamline of the PETRA III storage ring: the microfocuss endstation. *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 647–653.
- (49) Krywka, C.; Neubauer, H.; Priebe, M.; Salditt, T.; Keckes, J.; Buffet, A.; Roth, S. V.; Doehrmann, R.; Mueller, M. A two-dimensional waveguide beam for X-ray nanodiffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 85–92.
- (50) Roth, S. V.; Herzog, G.; Korstgens, V.; Buffet, A.; Schwartzkopf, M.; Perlich, J.; Kashem, M. M. A.; Dohrmann, R.; Gehrke, R.; Rothkirch, A.; Stassig, K.; Wurth, W.; Benecke, G.; Li, C.; Fratzl, P.; Rawolle, M.; Muller-Buschbaum, P. In situ observation of cluster formation during nanoparticle solution casting on a colloidal film. *J. Phys.: Condens. Matter* **2011**, *23*, 254208.
- (51) Rabiej, M. Application of immune and genetic algorithms to the identification of a polymer based on its X-ray diffraction curve. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1136–1144.
- (52) Rabiej, M. A hybrid immune-evolutionary strategy algorithm for the analysis of the wide-angle X-ray diffraction curves of semicrystalline polymers. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1502–1511.
- (53) Kanig, G. New Contrast Method for Electron-Microscope Investigation of Polyethylene. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift Fur Polymere* **1973**, *251*, 782–783.
- (54) Richardson, M. J.; Flory, P. J.; Jackson, J. B. Crystallization and Melting of Copolymers of Polymethylene. *Polymer* **1963**, *4*, 221–236.
- (55) Dlubek, G.; Saarinen, K.; Fretwell, H. M. The temperature dependence of the local free volume in polyethylene and polytetrafluoroethylene: A positron lifetime study. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **1998**, *36*, 1513–1528.
- (56) Xiong, B.; Lame, O.; Chenal, J.-M.; Rochas, C.; Seguela, R.; Vigier, G. Amorphous Phase Modulus and Micro-Macro Scale Relationship in Polyethylene via in Situ SAXS and WAXS. *Macromolecules* **2015**, *48*, 2149–2160.
- (57) Bowden, P. B.; Young, R. J. Deformation Mechanisms in Crystalline Polymers. *J. Mater. Sci.* **1974**, *9*, 2034–2051.
- (58) Lee, B. J.; Argon, A. S.; Parks, D. M.; Ahzi, S.; Bartzczak, Z. Simulation of Large-Strain Plastic-Deformation and Texture Evolution in High-Density Polyethylene. *Polymer* **1993**, *34*, 3555–3575.

Supporting Information

Positron annihilation lifetime spectroscopic analysis of plastic deformation of high density polyethylene.

Cezary Makarewicz*, Marta Safandowska*, Rafał Idczak#, Artur Rozanski*†

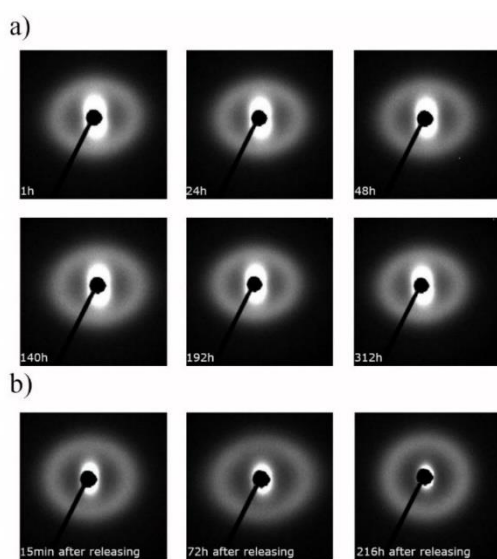


Figure 1S. SAXS patterns of HDPE samples deformed to the local strain of 0.25 and fixed in the frame with the screw torque of 5.6 in.lb.: a) in a function of time, b) after releasing (after 312h in the frame). Direction of deformation: vertical.

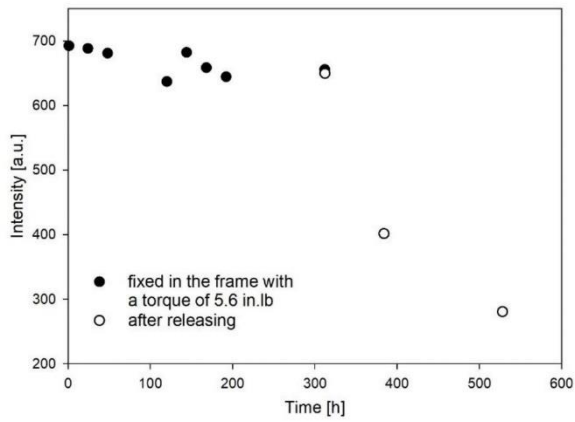


Figure 2S. The change of intensity of the signal coming from the cavities (observed at SAXS patterns, along deformation direction) for HDPE sample deformed to the local strain of 0.25 and fixed in the frame with the screw torque of 5.6 in.lb. in a function of time and after releasing.

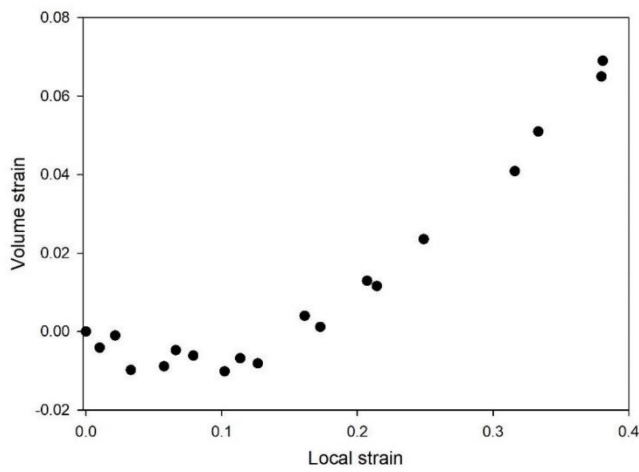


Figure 3S. Dependence between volume strain and local strains for analyzed high density polyethylene.

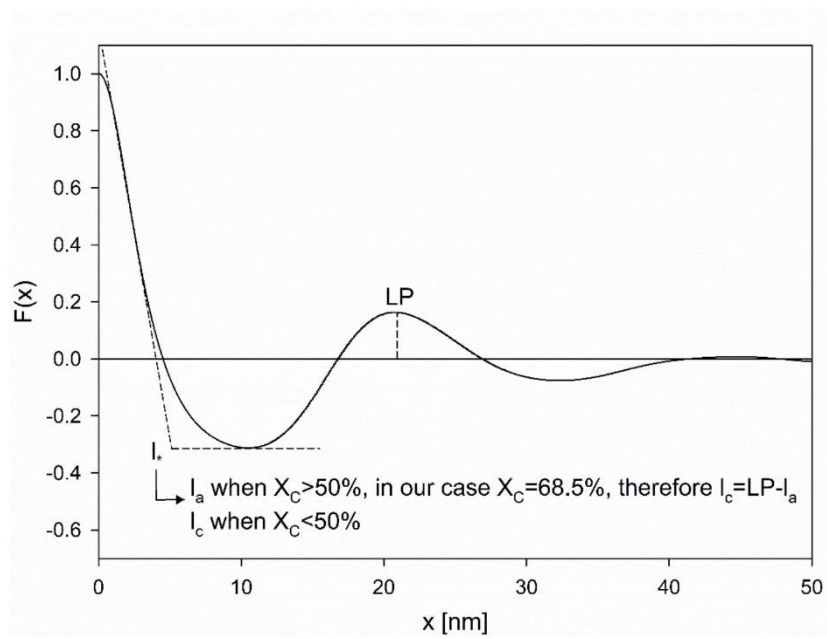


Figure 4S. The exemplary correlation function for undeformed high density polyethylene (l_a is the thickness of amorphous layers, l_c is the thickness of crystals, LP is the long period).

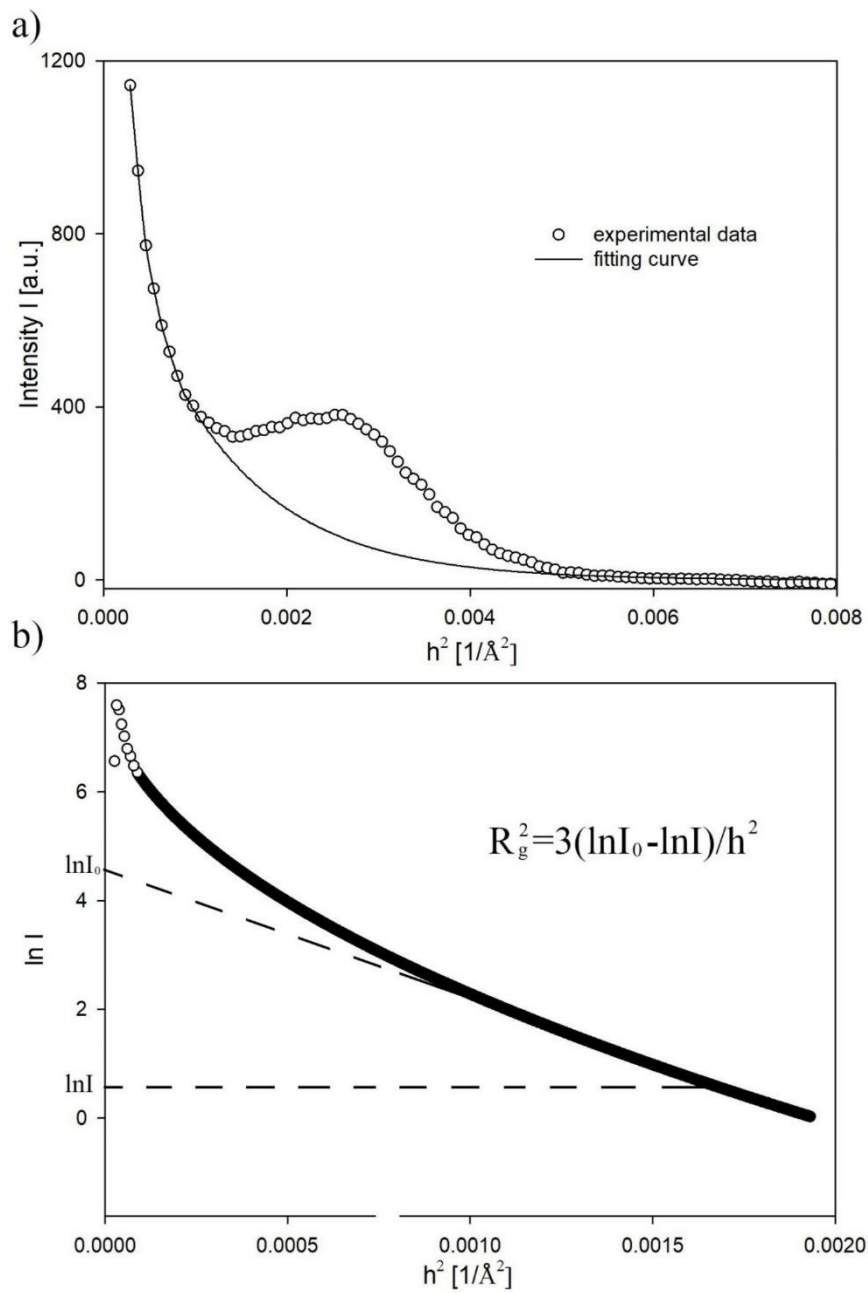


Figure 5S. Vertical scan of SAXS intensity (I (a) and $\ln I$ (b)) for sample deformed to the local strain of 0.15 and the fitting curve after subtraction of the signal from the lamellar structure of polyethylene

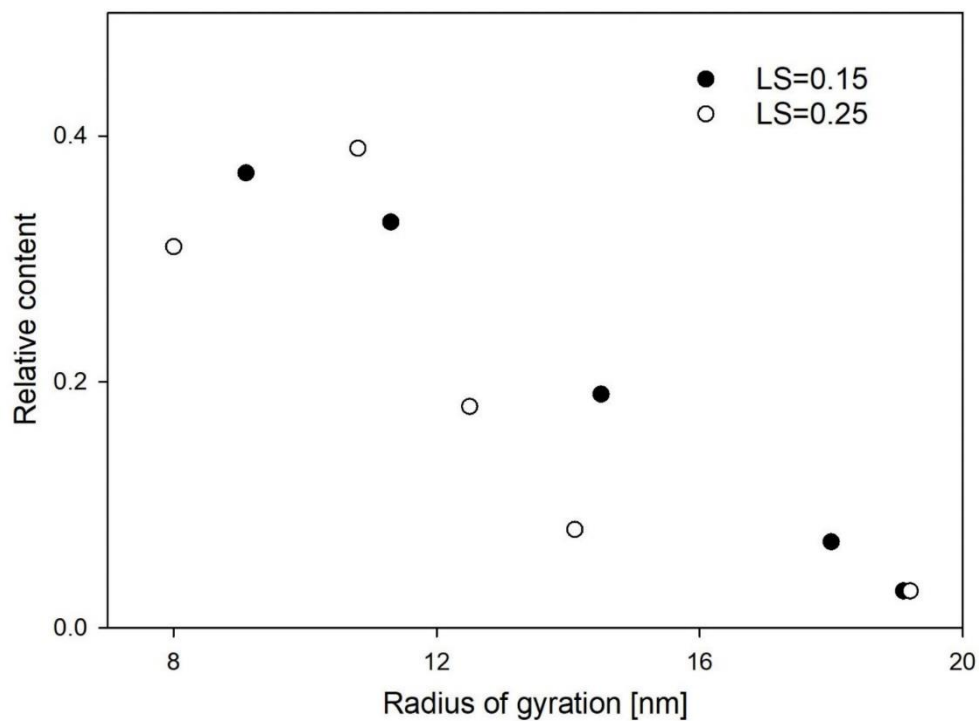


Figure 6S. Radii of gyrations of the cavitation pores for samples deformed to the local strain of 0.15 and 0.25.

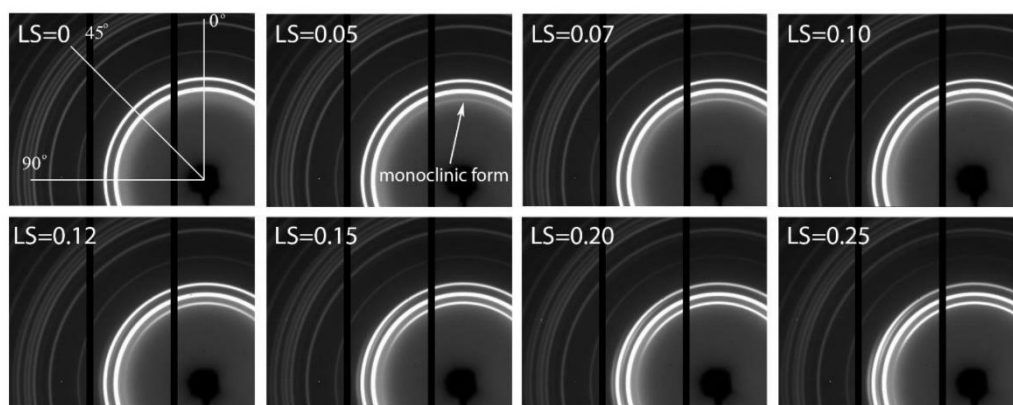


Figure 7S. 2D WAXS patterns of analyzed polyethylene in a function of strain. Numbers correspond to the local strain (LS) of samples. Direction of deformation was vertical.

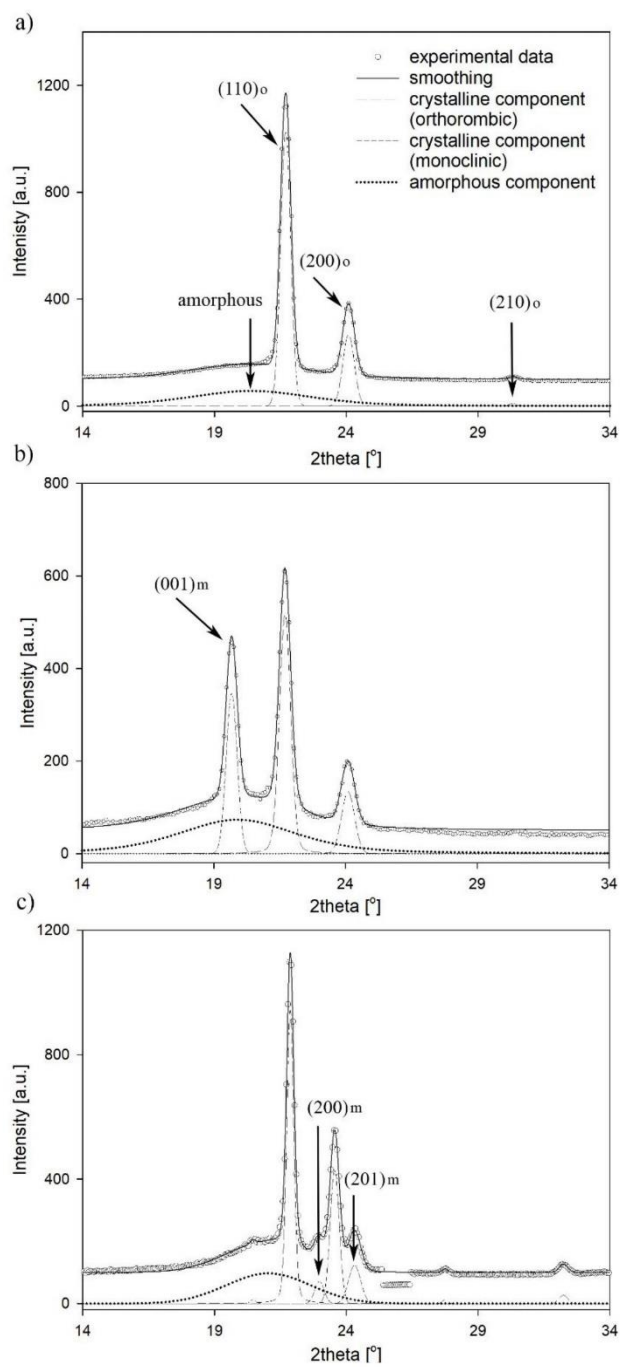


Figure 8S. The exemplary results of peak separation applied to the polyethylene deformed to the local strains a) 0, 0°; b) 0.26, 0°; c) 0.26, 90°. The experimental data and smoothing curves were shifted along the vertical axis for better visualization.

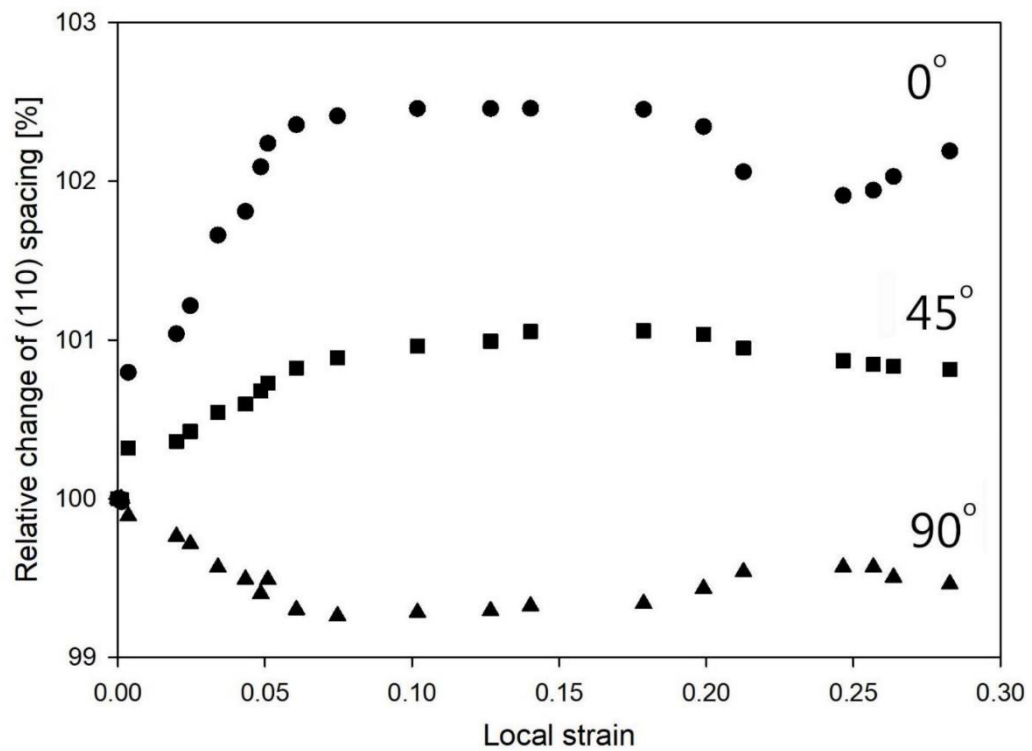


Figure 6S. Relative change of (110) spacing for differently oriented lamellae in a function of local strain.

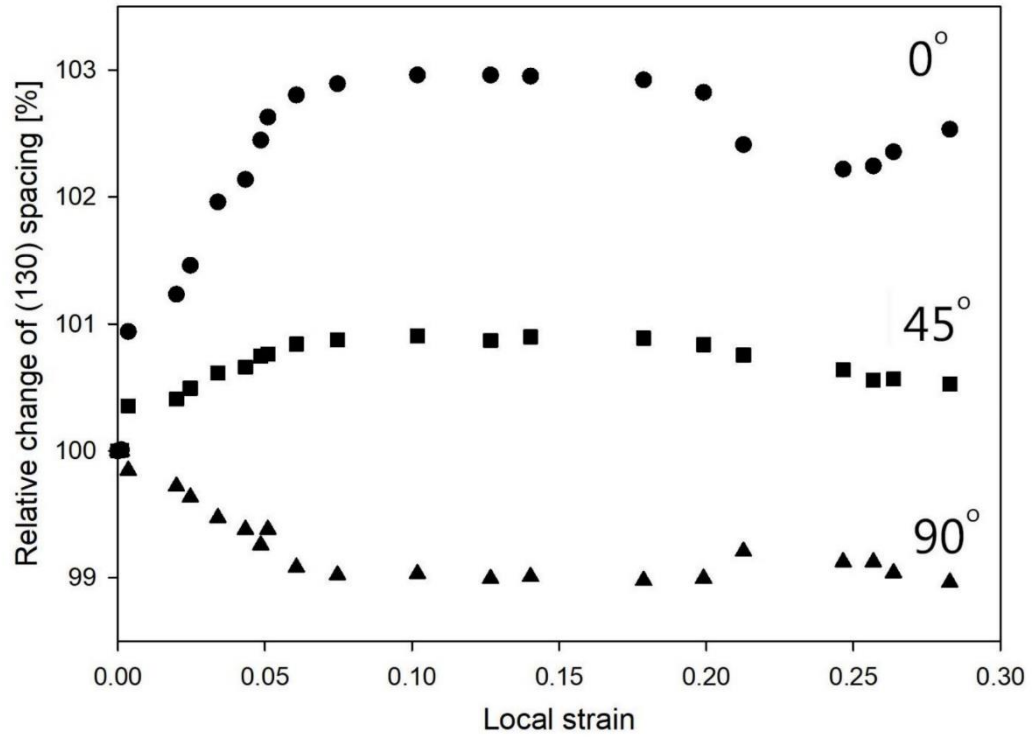


Figure 7S. Relative change of (130) spacing for differently oriented lamellae in a function of local strain.

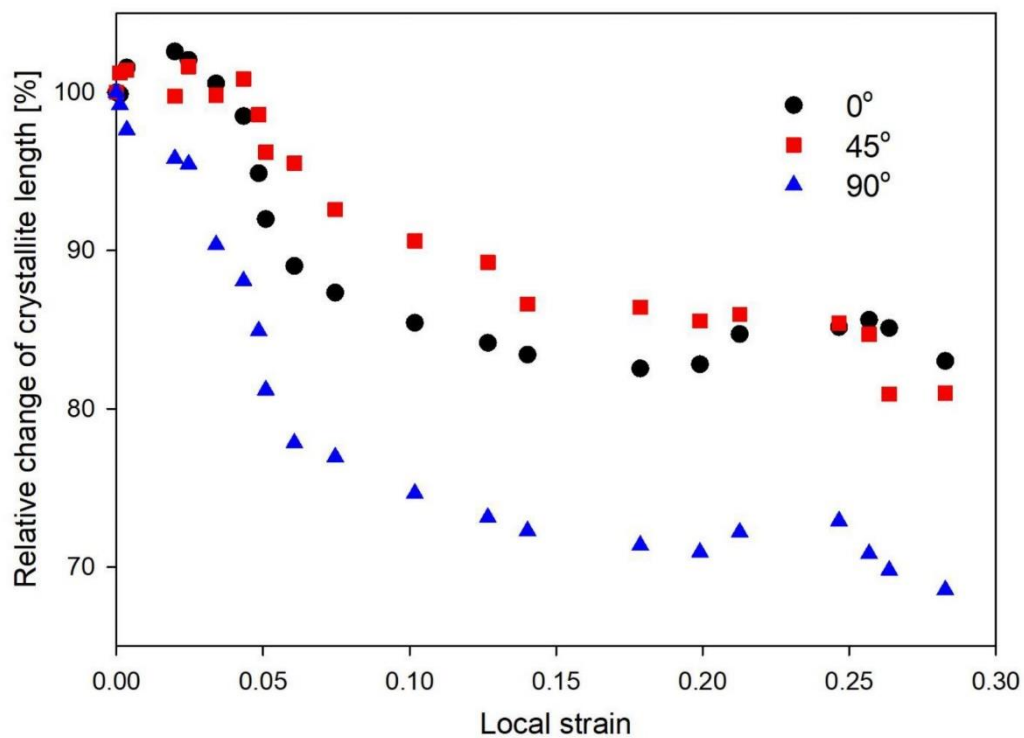


Figure 8S. The relative change of crystallite length determined in the normal direction to the (110) plane with the increase in local strain for the reference polypropylene.

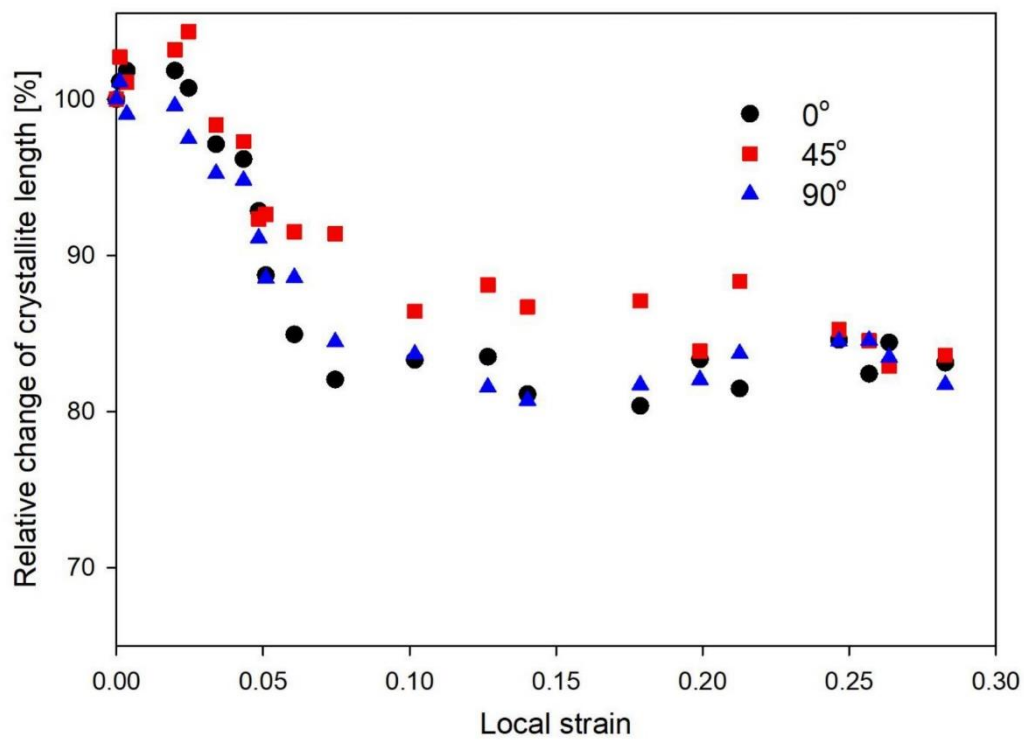


Figure 9S. The relative change of crystallite length determined in the normal direction to the (130) plane with the increase in local strain for the reference polypropylene.

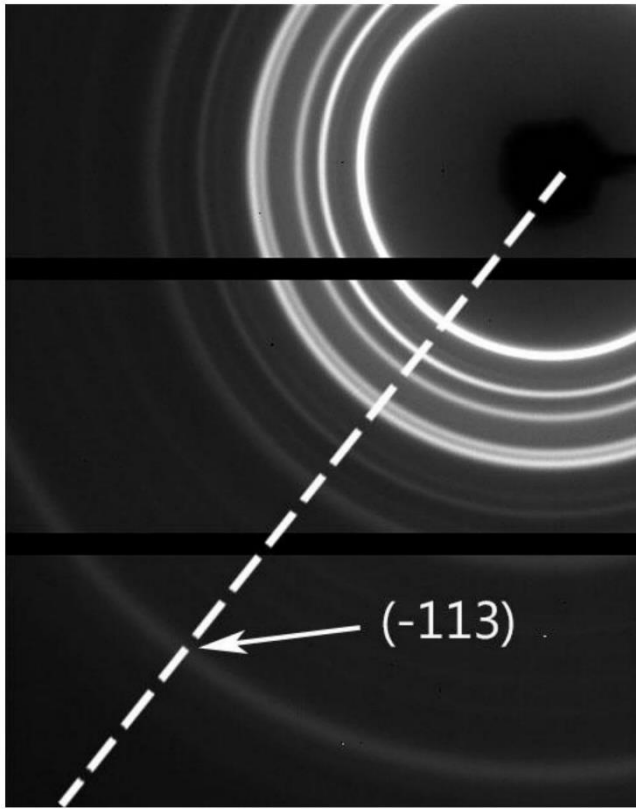


Figure 10S. 2D WAXS patterns for undeformed polypropylene. The localization of the signal coming from (-113) crystallographic planes of the diagonally oriented lamellae.

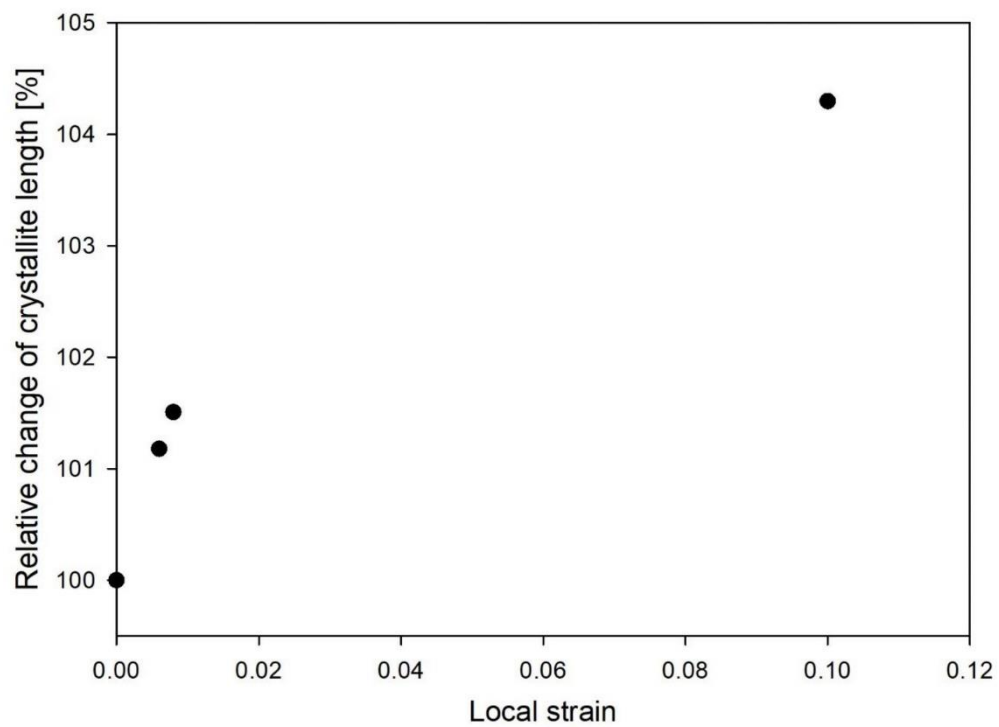


Figure 11S. The relative change of crystallite length determined in the normal direction to the (-113) plane for diagonally oriented lamellae with the increase in local strain for the reference polypropylene

Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy

Cezary Makarewicz, Marta Safandowska, Rafał Idczak, and Artur Rozanski*



Cite This: *Macromolecules* 2022, 55, 10062–10076



Read Online

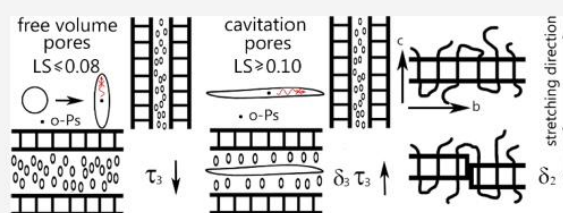
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: In this work, positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) was used for the first time to study the plastic deformation of polypropylene. An appropriate methodological approach was proposed in order to analyze the mechanical response of polypropylene in a way similar to the *in situ* conditions. It was demonstrated that the intermediate lifetime expressed by the τ_2 (mean positron lifetime) and σ_2 (dispersion) values gives us information about the crystalline component while the longest lifetime was expressed by the τ_3 (mean ortho-positronium lifetime) and σ_3 (dispersion) about the “porosity” of the amorphous phase. Then, the influence of the polypropylene microstructure (thickness/perfection of lamellar crystals) and the cavitation phenomenon (cavitating/non-cavitating material) on the deformation process in the context of PALS data were analyzed/discussed. Among others, the process of relative slips of crystalline blocks within individual lamellae was detected even at very low strains. The simultaneous use of PALS and volume strain measurements confirmed the deformation-induced changes in the shape of free volume pores of the amorphous phase from isotropic (spherical) to anisotropic (ellipsoidal). The use of PALS and X-ray measurements also allowed us to estimate the initial shape of cavitation pores characterized by an aspect ratio exceeding 50.



1. INTRODUCTION

Annually, over 350 million tons of polymers are synthesized, most of which are semicrystalline. The specific physical properties of semicrystalline polymers are derivative of their unique micro-/nanosstructure. During the solidification of most of these materials, lamellar crystals are formed. The thickness of such crystals ranges from 10 to 40 nm and is significantly smaller than their other dimensions like width or length. Lamellar crystals tend to form stacks composed of several lamellae, which spread radially during growth. The lamellae in an advanced stadium of growth form spherical structures—spherulites. Between these lamellae, stacks of lamellae or spherulites, there are non-crystalline regions—the amorphous phase. In fact, neat semicrystalline polymer is the earliest known nanocomposite.

Mechanical response of a semicrystalline polymer is a complex process, including the cooperative and simultaneous evolution of an amorphous and a crystalline component.^{1–4} At temperatures, above the glass-transition temperature of the polymer, the initial stage of deformation takes place within the amorphous layers. This is the effect of the differences in stress required to activate the deformation of the amorphous and crystalline component (10–50 times higher in crystals than that in the amorphous phase).^{5–8} Three basic mechanisms of response of the amorphous component activated in different regions of the hierarchical structure of crystallizing polymers as a result of different orientation of the lamellae with respect to

the deformation direction were described: separation of lamellae, interlamellar slips and rotation of lamellae stacks.^{9–11}

Due to the presence of tie-molecules, entanglements, and knots inside the amorphous phase, only limited deformation can be “accumulated” by these regions, and further deformation proceeds by the deformation of lamellar crystals. Two different mechanisms of plastic deformation of crystalline polymers have been proposed in the literature. Historically, the first one was proposed by Peterson^{12,13} and explored by others.^{14,15} This approach was based on the phenomenon of emission of dislocations from the edges of the lamellar crystals and their movement within crystals *via* crystallographic slips. There are two kinds of crystallographic slips: fine and coarse, both occurring in planes containing chains by generation and propagation of dislocations. The presence of fine slips changes the orientation of lamellar planes in relation to the direction of chains in lamellar crystals, leading to lamellae rotation and their thinning. Meanwhile, the activation of coarse slips induces the formation of irregular, blocky structures within lamellae and their fragmentation at further stages of

Received: July 11, 2022

Revised: October 18, 2022

Published: November 1, 2022



deformation. Both of the above-described crystallographic micromechanisms (slips) have been observed in numerous studies.^{2,12,15–19}

The second mechanism of yielding of semicrystalline polymers assumed non-crystallographic changes of the initial crystalline skeleton, leading to the formation of completely new crystalline structures dependent mainly on the deformation temperature.^{20–22} In this approach, partial melting and recrystallization processes of crystalline structures stimulated by the adiabatic deformation-induced heating of the sample were suggested.^{23–25}

The initial accumulation of deformation processes in the amorphous regions activates the cavitation phenomenon in most crystalline polymers. It is commonly accepted that the main factor determining the presence of cavitation in polymers is the thickness/perfection of the crystals.^{26–28} Also, the structure of the amorphous component could be “decisive”.^{27,29–33} Recently, it has been shown that the presence of cavities has a measurable influence on the yield strain, the onset of activation of crystallographic mechanisms of deformation, such as slips or martensitic transformation, the intensity of the fragmentation processes occurred within the lamellae, as well as the dynamics of reorientation of the crystalline/amorphous component and the degree of deformation-induced orientation of the crystalline component.^{34–36}

Despite numerous investigations, the micromechanisms of plastic deformation of semicrystalline polymers due to their complex, hierarchical structure still require more detailed, systematic studies, especially those based on new approaches or experimental techniques. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) is a technique used for investigation of the condensed matter in nano- and sub-nanometer scale. The first application of this technique was in the studies of defect structures in metals and ceramics. In last 30 years, studies on polymeric systems were significantly intensified, and knowledge of the annihilation processes in these materials has advanced. Neat amorphous^{37–39} and semicrystalline^{30,31,40} polymers, as well as polymer-based blends^{37,41} and micro-/nanocomposites,^{42–45} were analyzed with the use of the PALS technique. Relationships between the initial structure of polymeric materials and transport, thermal or thermomechanical properties were typically investigated. Meanwhile, the evolution of micro-/nanostucture of semicrystalline polymers, *in situ* during the deformation process, has never been systematically analyzed with PALS. In our recent work, the annihilation spectroscopy was used to study the deformation process of high density polyethylene.⁴⁶ We proved that the PALS technique enables the analysis of deformation-induced changes in the microstructure of a crystalline polymer in the way unavailable to other experimental techniques and is a unique/original tool for the analysis of plastic deformation of such materials.

In this paper, new insights into the plastic deformation of polypropylene studied by PALS were presented. An appropriate methodological approach was developed/described in order to analyze the mechanical response of the examined polypropylene in a way similar to the *in situ* experiment. The analysis was carried out in the range of local strains 0–0.20, while the macroscopic yield point was observed at 0.13–0.17. The role of the polypropylene microstructure (thickness/perfection of lamellar crystals) and the presence of the cavitation phenomenon (cavitating/non-cavitating material) in

the deformation process, studied with PALS, were also discussed.

2. EXPERIMENTAL SECTION

2.1. Materials. Isotactic polypropylene (homopolymer) Moplen HP456H of the melt flow index = 1.8 g/10 min (at 230 °C, 2.16 kg according to ISO 1133), by Lyondell Basell.

2.2. Sample Preparation. Compression molded films (1 mm) were prepared in a hydraulic press at 50 MPa/190 °C and quenched between steel plates. Some of the films were annealed between heating plates at the temperature of 120 °C (the annealing time being 2 h). An additional set of samples was prepared by isothermal crystallization at 135 °C (the crystallization time being 2 h). A polypropylene/nonadecane system was prepared by immersion of polypropylene samples (solidified between steel plates) in a bath containing the nonadecane placed in an oven at 70 °C. The modification process was carried out for 7 days. The effectiveness of the free penetration of polypropylene and the final content of nonadecane have been verified/estimated by us in previous papers.^{32,35}

2.3. Mechanical Testing. Mechanical measurements were performed with the use of an Instron 5582 machine. The oar-shaped samples (thickness: 1 mm, width: 5 mm, gauge length: 25 mm according to ISO 527-2) were uniaxially stretched at a rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (the speed of crosshead: 5 mm/min), at 20 °C. All details of the local and volume strain calculations were described elsewhere.⁴⁶

2.4. Differential Scanning Calorimetry. Thermal properties were estimated with the use of an indium calibrated calorimeter (Q20, TA Instruments). Calorimetric data were collected in the heating mode with a heating rate of 10 °C/min under nitrogen flow. The crystallinity degree was estimated according to an equation: $X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^0$, where ΔH_m is the heat of melting of the sample and ΔH_m^0 is the heat of melting of the polypropylene crystal (170 J/g).⁴⁷

2.5. Small-Angle X-ray Scattering. The microstructure of samples was analyzed with the use of a 2D small-angle X-ray scattering (2D SAXS) diffractometer. Technical details of the SAXS measurement and long period calculations (with the use of correlation function and Bragg's law approach) were described elsewhere.^{46,48}

The *in situ* deformation process of polypropylene was investigated at the synchrotron station in Hamburg (P03 beamline, HASYLAB, Germany). 2D patterns were collected with the use of a Pilatus 300k pixel detector (Dectris, Switzerland). The uniaxial stretching was carried out symmetrically. All details of the local strain measurements were described elsewhere.^{33,46,49,50}

2.6. Transmission Electron Microscopy. The micrographs were acquired using a Talos F200X electron microscope at 200 kV. 60 nm ultrathin sections were cut with the use of Ultramicrotome PowerTome PC (RMC Boeckeler, USA) equipped with a 35° diamond knife (Diatome, Switzerland). The samples were stained (staining agent: vapor of RuO₄, staining time/temperature: ≈24 h/20 °C) prior to sectioning.

2.7. Wide-Angle X-ray Scattering. The crystalline structure of samples was analyzed with the use of a 2D wide-angle X-ray scattering (2D WAXS) diffractometer. The measurements were carried out *in situ* during deformation at the synchrotron station in Hamburg (P03 beamline, HASYLAB, Germany).^{51–53} 2D patterns were collected with the use of a Pilatus 300k pixel detector (Dectris, Switzerland). The local strain was estimated in the same way as in the case of SAXS measurements.

The interplanar distances of (110), (040), (130), and (–113) crystallographic planes of the α form of polypropylene were analyzed according to Bragg's law

$$d = n \times \lambda / 2 \times \sin \theta \quad (1)$$

where d is the interplanar distance, n is the diffraction order, λ is the X-ray wavelength, and θ is the Bragg's diffraction angle. The length of undisturbed fragment of lamellar crystals was estimated according to the Scherrer formula

Table 1. Structural Parameters of Analyzed Materials

	crystalline mass fraction ^a	crystalline volume fraction ^b	melting temperature [°C] ^b	long period (LP) [nm] ^c	thickness of crystals (lc) [nm] ^d	thickness of amorphous layers (la) [nm] ^d
PP	0.55	0.52	163.3	14.8	7.7	7.1
PPa	0.61	0.59	163.8	17.2	10.1	7.1
PPic	0.63	0.61	165.9	20.1	12.4	7.7
PPnon	0.60	0.58	161.8	16.6	n.a.	n.a.

^aFrom differential scanning calorimetry. ^bBased on the crystalline mass fraction and densities of crystalline (d_c)/amorphous (d_a) components: $d_c = 0.946$ g/cm³ and $d_a = 0.855$ g/cm³. ^cFrom SAXS. ^dFrom the value of long period and crystalline volume fraction.

$$L_{\text{hkl}} = 0.9 \times \lambda / (\beta \times \cos \Theta) \quad (2)$$

where L_{hkl} is a crystallite length in the normal direction to the (hkl) plane, λ is the X-ray wavelength, β is the half-width of a diffraction peak, and Θ is the Bragg diffraction angle. The deconvolution process of 1D WAXS profiles was performed using WAXSFit software.^{54,55} All details of the deconvolution process were described elsewhere.⁴⁶

2.8. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. The positron annihilation spectra were collected at 20 °C with the use of a “fast–fast” ORTEC spectrometer.⁵⁶ Positrons emitted from the ²²Na radioactive source were implanted into two samples surrounding the source and annihilate with electrons after the thermalization process. The exposition time for each sample was 48 h.

In general, an energetic positron implanted into matter thermalizes rapidly and then diffuses in the bulk until it annihilates with valence or core electrons (free or bulk annihilation), and typically, the average positron lifetime which can be attributed to this process is in the range of 100–500 ps. Additionally, in molecular materials such as polymers, some of the injected positrons might annihilate from positronium (Ps) states in open spaces. Ps is a bound state between an electron and a positron which can exist in two spin states. The first state with antiparallel spins is called a para-positronium (p-Ps) while the second one with parallel spins is referred as an ortho-positronium (o-Ps). The relative abundance of these two spin states is 1:3. Under vacuum, a free Ps has two intrinsic lifetimes which are 0.125 ns for p-Ps and 142 ns for o-Ps. Nevertheless, it should be noted that when o-Ps is formed in condensed matter, its lifetime is significantly reduced to few nanoseconds (typically 1–10 ns) due to a pick-off process, in which the positron in o-Ps annihilates with one of the surrounding spin opposite electrons. Since that, the lifetime of o-Ps is sensitive to the diameter of the free volume pore in which it is located. Using the PALS technique, one can investigate empty spaces (pores) in solids with sizes between 0.25 and 16 nm.⁵⁷

The collected PALS spectra were analyzed using LT-9.0 software fitting the function⁵⁸

$$N(x) = \int_0^\infty P(x-t) \sum I_i F_i(t) dt \quad (3)$$

where P stands for the instrumental resolution function, I_i is the relative intensity of the i th component in the spectrum, and F_i can be in the form of discrete or continuous components. In the case of the discrete component

$$F = \frac{1}{\tau} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \lambda \exp(-\lambda t) \quad (4)$$

where τ denotes the positron lifetime and λ stands for the positron annihilation rate. The continuous component is built-up from a continuous sum of the decay curves given with a log-normal distribution $L_n(\lambda)$ (a Gaussian distribution in the logarithmic scale of lifetimes)⁵⁸

$$F(t) = \int_0^\infty L_n(\lambda) \lambda \exp(-\lambda t) d\lambda \\ = \frac{1}{\lambda \sigma_0 \sqrt{2\pi}} \int_0^\infty \exp\left[-\frac{\ln^2(\lambda \tau_0)}{2\sigma_0^2}\right] \lambda \exp(-\lambda t) d\lambda \quad (5)$$

where τ_0 denotes the center of the τ distribution and σ_0 is the variation of the distribution. Since the distribution in the log-Gaussian form is not symmetric, the mean positron lifetime can be calculated using the function $\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right)$, and the dispersion of lifetimes (standard deviation of the distribution) is given by $\sigma = \tau \sqrt{\exp(\sigma_0^2) - 1}$.⁵⁸ LT-9.0 software also provides uncertainties of determined I , τ , and σ parameters.

The obtained PALS spectra were described using three components, which correspond to the p-Ps annihilation (characterized by τ_1 and I_1), to the free-positron annihilation (characterized by τ_2 , σ_2 , and I_2), and to the o-Ps pick-off annihilation (characterized by τ_3 , σ_3 , and I_3). Additionally, the intermediate and the longest components were described using continuous components, yielding the τ_2 and τ_3 mean lifetimes and dispersion parameters σ_2 and σ_3 , respectively. In the case of polymeric systems, the distribution of τ is connected with the distribution of the free volume. The above-described model is commonly accepted for PALS spectra of polymers.⁵⁹

With the use of quantum-mechanical and empirical approaches, the relation between the o-Ps lifetime (τ_3) and the radius r of the spherical hole was created. According to the Tao-Eldrup equation^{62,63}

$$\tau_3 = \frac{1}{\lambda_3} = 0.5 \left[1 - \frac{r}{r + \Delta r} + \frac{1}{2\pi} \sin\left(\frac{2\pi r}{r + \Delta r}\right) \right]^{-1} \quad (6)$$

where the factor of 0.5 ns represents the inverse of the spin-averaged Ps annihilation and $\Delta r = 0.166$ nm is the depth of the penetration of the Ps-wave function into the walls of the hole. Using the Tao-Eldrup model, one can straightforwardly determine the normalized size distributions $y(V)$ of free volume of the empty spaces/pores “seen” by Ps in the studied materials. In this work, $y(V)$ distributions were calculated using the equation^{64,65}

$$y(V) = \frac{-L_n(\lambda_3) \frac{d\lambda_3}{dr}}{4\pi r^2} \quad (7)$$

In particular, log-normal distributions $L_n(\lambda_3)$ were obtained using τ_3 and σ_3 parameters determined from the output of the LT-9.0 routine analysis of the PALS spectra, while $d\lambda_3/dr$ was calculated from eq 6. The $y(V)$ distributions were normalized to the same area under the curve.

3. RESULTS AND DISCUSSION

In this paper, four different polypropylene materials were analyzed: reference polypropylene (solidified between metal plates at room temperature, PP), annealed polypropylene (solidified in the same way as reference PP and annealed at 120 °C for 2 h, PPa), isothermally crystallized polypropylene (at the temperature of 135 °C for 2 h, PPic), and nonadecane-modified polypropylene (non-cavitating during uniaxial stretching, PPnon). In Table 1, selected structural parameters of the analyzed materials are presented.

The annealing process and isothermal crystallization of polypropylene films led to an increase in their overall crystallinity. Table 1 shows that for PPic material, an 8–9%

Table 2. Results of the Analysis of the Positron Annihilation Lifetime Spectra of the Undeformed Samples

	mean lifetime			dispersion lifetime σ_2 [ps]	dispersion lifetime σ_3 [ps]	intensity $I_1 + I_3$ [%]
	τ_1 [ps]	τ_2 [ps]	τ_3 [ps]			
PP	125	359.0 ± 9.0	2218 ± 38	110 ± 16	465 ± 49	33.88 ± 0.49
PPa	125	354.4 ± 6.8	2264 ± 37	115 ± 14	450 ± 49	30.94 ± 0.45
PPic	125	356.9 ± 8.1	2256 ± 43	131 ± 16	451 ± 54	31.47 ± 0.55
PPnon	125	345.0 ± 19.0	2816 ± 46	169 ± 30	567 ± 61	32.46 ± 0.49

Table 3. Position/Half-Width of Peaks for (110) and (040) Population of Planes and Estimated Interplanar Distances/Lengths of Undisturbed Fragments of Crystals

	(110)				(040)			
	2θ [°]	interplanar spacing [nm]	half-width [°]	length of undisturbed fragments of crystals [nm]	2θ [°]	interplanar spacing [nm]	half-width [°]	length of undisturbed fragments of crystals [nm]
PP	13.86	0.638	0.726	12.8	16.70	0.531	0.571	17.1
PPa	13.88	0.637	0.694	13.5	16.72	0.530	0.524	18.9
PPic	13.95	0.635	0.680	13.8	16.78	0.528	0.551	17.8
PPnon	13.90	0.636	0.685	13.7	16.78	0.528	0.552	17.8

increase in the crystalline mass/volume fraction in comparison to PP was induced. The other important parameter of the polymer microstructure, the thickness of the lamellar crystals, was also higher in the case of PPa and PPic materials. Meanwhile, the thermal treatment of the polypropylene materials had a very limited influence on the thickness of the amorphous layers (Table 1). The degree of crystallinity of the polypropylene/nonadecane system was also higher than that in the case of reference PP. This effect was caused by the long-term conditioning (7 days) of the PP films in the nonadecane bath at elevated temperatures (70 °C), according to the procedure optimized in the previous papers.^{32,67} The thickness of the crystalline/amorphous layers of PPnon material was not determined due to the swelling-induced change of the long period: the thickness of the crystalline/amorphous layers estimated from the value of long period would be incorrect (effect explained in detail in our previous paper⁶⁸).

The initial structure of the materials was characterized with the use of the PALS technique. The measured PALS spectra can be described using three components which correspond to the p-Ps annihilation (characterized by τ_1 and I_1), to the free positron annihilation (characterized by τ_2 , σ_2 , and I_2), and to the o-Ps pick-off annihilation (characterized by τ_3 , σ_3 , and I_3). The results of the analysis of the positron annihilation lifetime spectra of the undeformed samples are presented in Table 2. As a result of thermal treatment of polypropylene films, a decrease and an increase in the intermediate lifetime (τ_2) and the longest lifetime (τ_3) were observed, respectively (Table 2). In addition, a clear decrease in the values of $I_1 + I_3$ was observed in the PPa and PPic samples compared to the reference material.

It is often assumed that the o-Ps lifetime (τ_3) can be directly correlated with the mean size of the free volume pores present in the amorphous regions of the semicrystalline polymer.^{39,45} This was confirmed by positron studies carried out for polypropylene⁶⁰ and polyetheretherketone,⁶¹ which showed no o-Ps formation in the crystalline regions. An analogical conclusion we can also draw from our studies. The highest change of τ_3 value was observed for PPnon material (Table 2) and, as shown in the papers,^{32,67} nonadecane in the polypropylene/nonadecane system is preferentially localized in the amorphous regions. Additionally, for PPa and PPic materials, a clear decrease in the $I_1 + I_3$ value was observed

(Table 2) compared to the reference sample. This effect was mainly induced by a decrease in the content of amorphous component (an increase in the degree of crystallinity, Table 1). We can therefore confirm that the o-Ps lifetime (τ_3) is sensitive to microstructural changes taking place mainly in the amorphous regions.

The correlation of the intermediate lifetime τ_2 with the microstructure of polypropylene is less obvious. There are no direct studies on this issue in the literature data. However, taking into account the semicrystalline, two-phase structure of polypropylene, and a clear increase in I_2 values for thermally treated materials (PPa, PPic, and PPnon), it should be assumed that this parameter depends on the microstructure of the crystalline component. Moreover, the character of changes of τ_2 values for thermally treated samples in relation to the reference material (PP) seems to support this assumption. It is clearly visible that the trend of changes of τ_2 values is opposite to the changes of o-Ps lifetime (τ_3 , a parameter sensitive to microstructural changes taking place mainly in the disordered regions, as discussed above). In order to confirm the correlation of the intermediate lifetime (τ_2) with the crystalline component and to explain the reasons of the decrease in τ_2 values for PPa, PPic and PPnon samples, additional X-ray studies were performed.

Figure S1a presents the 1D WAXS profiles collected for the PP, PPa, PPic, and PPnon samples. These profiles were used to determine the interplanar distance and dimension of undisturbed fragments of crystals in the perpendicular direction to (110) and (040) planes with the use of Bragg's law (eq 1) and Scherrer formula (eq 2), respectively. The process of deconvolution of WAXS profiles with the use of WAXSFit software was carried out to determine the position and half-width of the selected peaks. The results of the deconvolution process for selected material are shown in Figure S1b.

The interplanar spacing and length of undisturbed fragments of crystals in the direction normal to (110) and (040) planes for the PP, PPa, PPic, and PPnon samples are presented in Table 3. The interplanar spacing for the population of planes (110) and (040) of the reference polypropylene amounted to 0.638 and 0.531 nm, respectively. In the case of thermally treated materials (PPa, PPic, and PPnon), a shift of the peaks for the above crystallographic planes toward higher values of

the 2θ angle was observed. This meant that the interplanar spacing for the thermally treated samples was clearly lower.

Additionally, in Table S1, the positions of the amorphous halo for the analyzed materials are presented. In the case of thermally treated samples, a shift of the amorphous halo toward lower values of the 2θ angle was observed. This meant that the distance between the fragments of macromolecules in the amorphous regions was higher (the highest change was observed for the PPnon system). The changes of intermolecular distances in the amorphous regions perfectly correlated with the increase in o-Ps lifetime (τ_3) (Table 2). Thus, it was an additional conformation of the above conclusion that the o-Ps lifetime (τ_3) is sensitive to microstructural changes taking place mainly in the interlamellar/amorphous regions.

The lengths of undisturbed fragments of crystals determined for the reference polypropylene in the perpendicular direction to the population of planes (110) and (040) were 12.8 and 17.1 nm, respectively. The difference between the above values and the typical length or width of lamellar crystals observed with the use of microscopic techniques [see the micrograph collected for the reference polypropylene with the use of transmission electron microscopy (TEM), Figure 1a] was

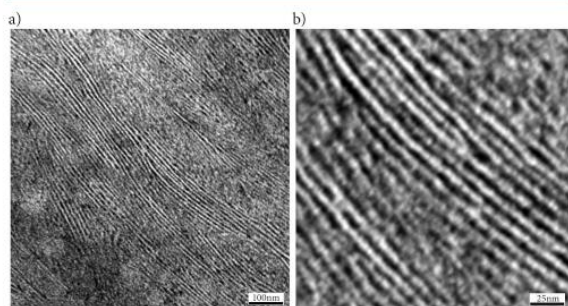


Figure 1. Lamellar structure of the reference polypropylene visualized by TEM (a,b).

induced by the presence of structural defects clearly seen at higher magnification (Figure 1b). In the case of thermally treated materials, an increase in the lengths of undisturbed fragments of crystals in both analyzed directions was observed (Table 3).

Smaller interplanar distances and higher lengths of undisturbed fragments of crystals meant that the molecular packaging density and the content of structural defects increased and decreased, respectively. Therefore, the overall perfection of the lamellar crystals in the thermally treated samples (PPa, PPic, and PPnon) was higher. As a consequence, the lifetime of annihilating objects in such an “improved phase” should be shortened, what in fact was observed in the case of the intermediate lifetime (τ_2). Thus, in our present studies, we assumed that the longest lifetime expressed by the τ_3 and σ_3 values gives us information about the “porosity” of the amorphous phase, while the intermediate lifetime expressed by the τ_2 and σ_2 values corresponds to the positron annihilation occurring mainly in the crystalline component.

The representative mechanical curve for the reference polypropylene and the SAXS patterns collected for selected values of the local strain are presented in Figure 2. SAXS/PALS analysis presented in the following paragraphs was carried out for samples deformed to a local strain of 0.2

(slightly above the macroscopic yield point located at strains: 0.13–0.17).

Macroscopic yield point was observed at an engineering strain of 15–17%, which corresponded to the local strain in the range of 0.13–0.17 (onset at ≈ 0.10). On the SAXS patterns collected for undeformed polypropylene or samples deformed to a local strain of 0.08, only the signal associated with the lamellar structure of the polymer was observed. The first signal from the cavities was clearly seen at a local strain of 0.10. At the same time, the asymmetry of the signal indicated that the cavitation pores were ellipsoidal shape with at least one axis above the detection limit of the SAXS technique. Additionally, the scattering signal was mainly concentrated in the polar regions of SAXS patterns. This meant that the cavities were oriented with their longer axis perpendicular to the deformation direction. Thus, the cavities were probably formed between/along the lamellae of the equatorial regions of the spherulites. Similar effects were observed by others.^{28,33,69–73} With the increase in the local strain, the intensity of the cavitation phenomenon clearly increased.

The differences in the intensity of the cavitation phenomenon during uniaxial stretching of analyzed materials (PP, PPa, PPic, and PPnon) were clearly visualized with the use of volume strain measurements (Figure 3). In the case of the reference polypropylene, an increase in volume strain as an effect of the cavitation phenomenon was clearly observed, especially above a local strain of 0.05. The influence of annealing on the cavitation process was measurable for higher local strain values (>0.15). Similar influence of annealing on cavitation was observed by others.^{27,74} However, the highest changes in the intensity of cavitation were observed for isothermally crystallized and nonadecane-modified samples. In PPic sample deformed to a local strain of 0.2, the cavitation-induced increase in volume was three times higher than that in the case of the reference polypropylene. This effect was mainly induced by an increase in the thickness of the lamellar crystals (Table 1).^{26,28} Meanwhile, in the PPnon sample, cavitation was completely suppressed. The influence of nonadecane on cavitation intensity in the context of nonstructural changes of amorphous regions (free volume) was explained by us in our previous papers.^{32,75} SAXS patterns collected for samples deformed to a local strain of 0.2 confirmed the above-described effect of thermal treatment or the presence of nonadecane on the intensity of cavity formation (Figure 3).

In our latest work, an adaptation of the PALS technique for *in situ* analysis of plastic deformation of high density polyethylene was performed.⁴⁶ In the nutshell: two samples were deformed to the identical value of strain, fixed in the specially designed frames, removed from the tensile machine, and then placed between two detectors used in PALS measurements. Each time, fresh samples were stretched to the selected strain value to collect the appropriate PALS data. Additionally, the optimization process of the tightening torque of the screws holding the samples in frames was carried out. This stage was performed to avoid the relaxation processes of the deformed samples fixed in the frames. More methodological details were presented elsewhere.⁴⁶ A similar set of frames/optimization process was used/performed in the current work.

The relaxation processes of the amorphous or crystalline component affect the intensity of the cavitation.⁴⁶ Therefore, to optimize the tightening torque of the screws in frames, the healing process of cavitation pores in samples deformed to a

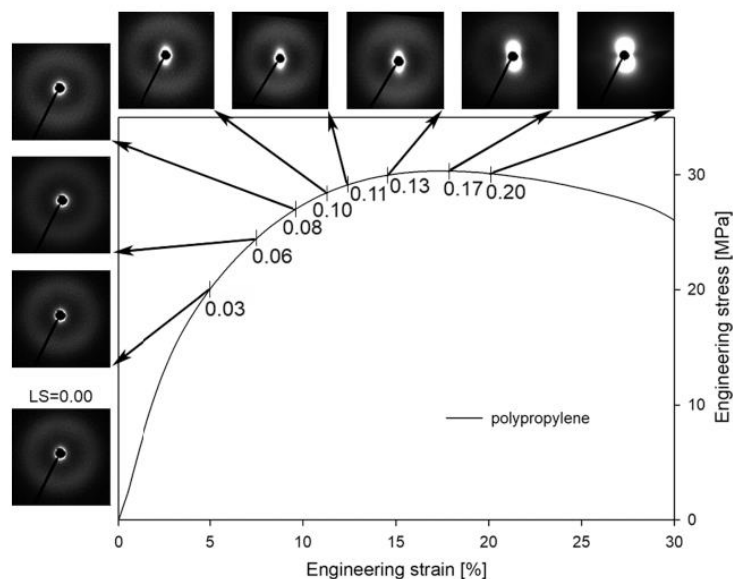


Figure 2. Mechanical curve of the reference polypropylene. The SAXS patterns collected at the selected local strain values (LS). Deformation direction: meridional.

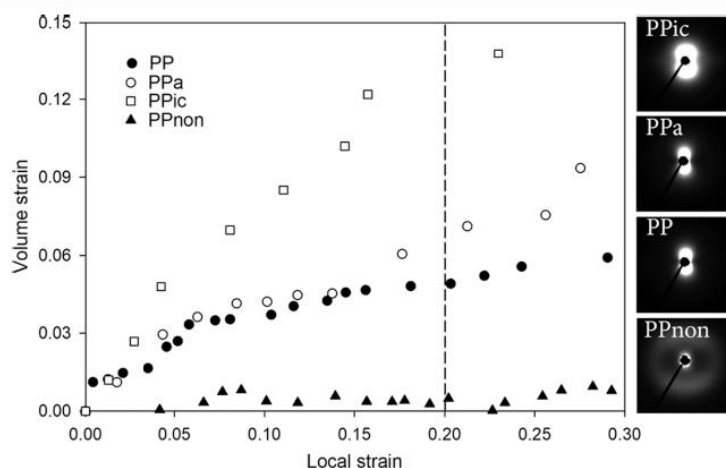


Figure 3. Dependence between volume strain and local strains for analyzed polypropylenes. The SAXS patterns for samples deformed to a local strain of 0.2 [different maximum displayed values were used for cavitating (6000) and non-cavitating (1000) samples for better visualization of structural changes].

local strain of 0.2, monitored with the use of the SAXS technique, was carried out. The SAXS patterns were also compared with the data collected *in situ* during deformation (synchrotron beamline, Petra III, DESY) for the same polypropylene deformed to the LS = 0.2. The results of the analysis carried out on the example of the reference polypropylene are presented in Figure S2.

The SAXS pattern collected *in situ* during deformation, at a local strain of 0.2 (Figure S2b), was characteristic for the cavitating polypropylene (as described above). The SAXS patterns collected for the samples fixed in frames with different values of screw tightening torque were similar (Figure S2a), but the intensity of the signals coming from the cavities was different. For low (≤ 5.8 in.lb.) and high (≥ 6.2 in.lb.) values of screw tightening torque, the intensity of scattering at the

cavitation pores was clearly lower. This meant that the relaxation processes of the polymer matrix effectively reduced the number of scattering objects (cavities) in the samples. Therefore, the applied values of screw tightening torque were too low or too high, respectively. The scattering on the cavities was the highest and comparable with the results collected *in situ* during deformation (Figure S2b) only for the sample fixed using a 6.0 in.lb. screw tightening torque, and this value was used in the PALS studies. It is worth mentioning that in the case of high density polyethylene, this optimal value was lower and amounting to 5.6 in.lb.⁴⁶ This meant that for each polymer, the screw tightening torque should be selected individually.

The standard time required for a single PALS measurement was relatively long (24–48 h). Therefore, the effectiveness of

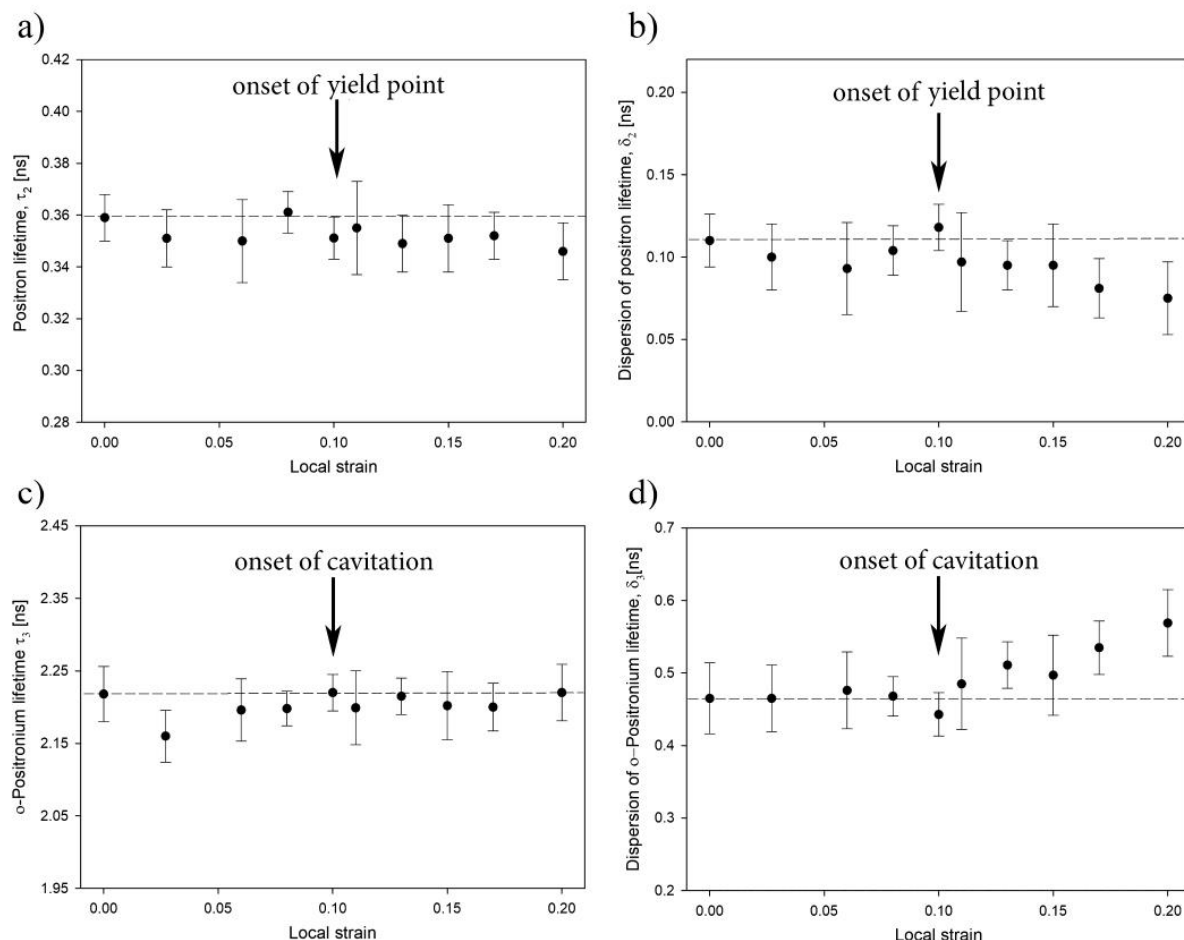


Figure 4. Mean positron lifetime (τ_2) (a) and its dispersion (σ_2) (b), ortho-positronium lifetime (τ_3) (c) and its dispersion (σ_3) (d) for the reference polypropylene as a function of LS. The dashed line represents the value for the undeformed sample.

the frame system was also verified as a function of time. The SAXS patterns of the deformed reference polypropylene (LS = 0.2), fixed in the frame (with 6.0 in.lb.), collected in time frame: 1-312 h after clamping the sample, are presented in Figure S3a. The maximal intensity of the signal coming from the cavitation pores as a function of time was also monitored (Figure S4). The data presented in Figures S3a and S4 clearly evidenced the lack of relaxation processes of the polymer matrix (lack of healing of cavities as an indicator) in the analyzed range of time. The effectiveness of the applied measurement protocol was confirmed by SAXS analysis carried out for the sample removed from the frame after 312 h. The SAXS patterns and maximal intensity of the signal coming from the cavities as a function of time are presented in Figures S3b and S4, respectively. The data presented in the mentioned figures indicated a clear intensification of the relaxation processes of the polymer matrix (decrease in intensity of the signal generated on the nanocavities) after removing the deformed sample from the frame.

The same value of tightening torque of the screws of frames, as for the reference polypropylene, was also optimal for the PPA and PPc samples. In the case of PPnon, due to the lack of cavitation during uniaxial stretching (Figure 3), the optimiza-

tion of the screws tightening torque was carried out by measurements of the long period changes for the lamellae oriented perpendicularly to the deformation direction. As shown in Figure S5, the optimal value for PPnon was 5.4 in.lb. For this screw tightening torque, the value of LP was similar to the sample monitored *in situ* during deformation and stable as a function of time. For lower or higher values, the relaxation processes of the polymer matrix effectively “reduced” the value of LP.

In Figure 4a,b, the mean positron lifetime (τ_2) and its dispersion (σ_2) as a function of the local strain for the reference polypropylene are presented, respectively. As shown in Figure 4a, the value of τ_2 in the analyzed range of strains was practically constant or slightly below the value observed for the undeformed sample. It could therefore mean that the interplanar distances in the crystals, observed for the undeformed reference polypropylene, did not change significantly during deformation even after exceeding the yield point. It is worth mentioning that the parameters determined from the PALS data are the averaged information from the entire sample, regardless of the local microstructure or different micromechanisms activated during the deformation process. In the case of “lamellar” polymers such as polypropylene (Figure

1), the mechanical response of the crystalline component depends on the orientation of highly anisotropic crystals (the thickness of the lamellae is at least an order of magnitude smaller than their length/width) with respect to the stretching direction. This relation is illustrated in Figure 5.

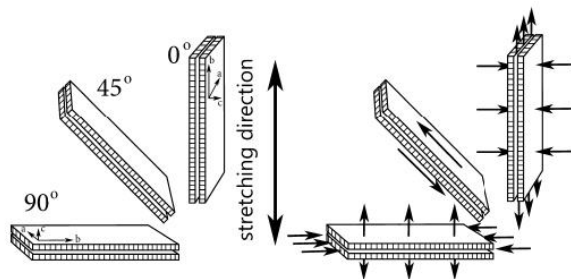


Figure 5. Mechanical response of lamellar crystals during uniaxial stretching.

Therefore, in the case of the lamellae oriented in the deformation direction (0°), the compression and tensile stress component is generated in the normal and parallel direction to their basal plane, respectively. As a consequence, the interplanar distance for the (040) planes (the population of planes oriented in the normal direction to the b -axis of crystals, Figure 5) should increase. For lamellae oriented diagonally (45°), the shearing processes with a slight increase in the interplanar spacing of (040) planes will probably dominate. On the other hand, in the case of the lamellae oriented perpendicular to the deformation direction (90°), the compression and tensile stress component is generated in the parallel and normal direction to their basal plane, respectively. Therefore, the interplanar distance of (040) planes should decrease. These effects were confirmed experimentally. Figure 6 shows the relative changes of (040) spacing for differently oriented lamellae as a function of the local strain.

In the case of the lamellae oriented in the deformation direction (0°), the (040) spacing increased linearly up to $LS = 0.05$ confirming an elastic response of the crystals before the yield point. For lamellae oriented perpendicular to the deformation direction (90°), a linear change of (040) spacing

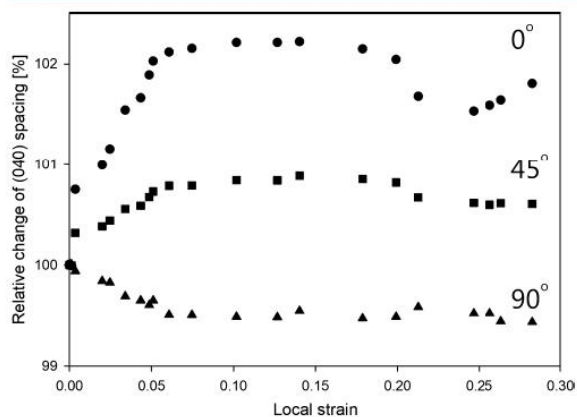


Figure 6. Relative change of (040) spacing for differently oriented lamellae as a function of the local strain.

was also observed but in the opposite direction. In the case of diagonally oriented lamellae, an intermediated response was induced. Beyond $LS = 0.05$, in all analyzed directions, the (040) spacing levels off. This was evidence of the activation of micromechanisms of plastic deformation with no further changes in the crystallographic spacing (slightly below the local strain of the macroscopic yield point observed at the mechanical curve, Figure 2). For meridional and diagonal directions above $LS = 0.2$, the decrease in the (040) spacing was observed, probably due to the relaxation processes of the spherulitic/lamellar structure of polypropylene above the yield point. It is also worth mentioning that the range of the observed changes of interplanar distances was rather small, 1–2%. Additionally, for other population of crystallographic planes [e.g., for (110) and (130) planes, Figures S6 and S7, respectively], a similar manner/range of changes of interplanar spacing was observed. Thus, the mutually compensating effects of increase and decrease in interplanar distances and relatively small range of changes of interplanar spacing, even above the yield point, were responsible for the lack or insignificant changes of τ_2 (Figure 4a).

Meanwhile, the σ_2 was more “sensitive” to the activation of micromechanisms of plastic deformation of crystals (Figure 4b). Above the macroscopic yield point, the value of dispersion clearly decreased. This was probably caused by the decrease in the local order induced by the relative slips of crystalline blocks without disintegration of the lamellar structure. A similar effect was postulated by others.^{76,77} In fact, the decrease in the local order of the crystalline component around the yield point was observed experimentally. In Figure 7, the relative changes of

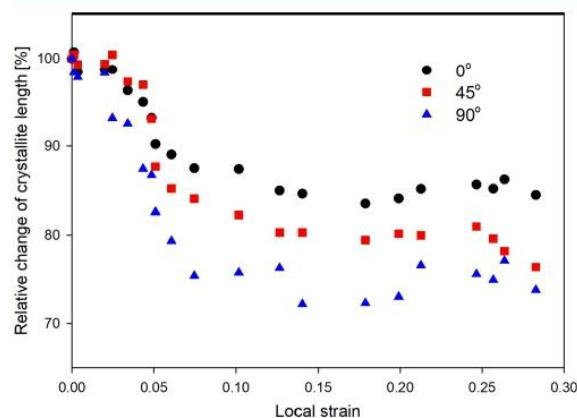


Figure 7. Relative change of crystallite length determined in the normal direction to the (040) plane with the increase in the local strain for the reference polypropylene.

the undisturbed crystallite length in the direction normal to the (040) plane along three characteristic directions in the function of the local strain are presented. The results for the other populations of planes, (110) and (130), are presented in Figures S8 and S9, respectively.

In the range of $LS: 0-0.05$, the lack of deformation-induced changes of crystallite length in all directions for all analyzed planes was observed (Figures 7 and S8, S9). Thus, in this range of strains, the deformation of the crystalline component took place mainly in an elastic way through appropriate changes of the interplanar distances (as described above, Figure 6). With the onset of plastic deformation of the sample, a clear decrease

in the undisturbed crystalline length was observed. At a local strain of 0.25, the crystallite length was 15, 20, and 25% lower than that in the case of the initial sample for 0, 45, and 90° directions, respectively. The differences in the intensity of changes of the length of undisturbed crystallites depending on the analyzed direction were caused by the different orientation of the lamellae in relation to the stretching direction. Thus, different micromechanisms of plastic deformation of crystals were activated, as discussed above (Figure 5). The relative slips of the crystalline blocks probably reduced the overall content of structural defects within lamellar crystals—the displacements probably occurred along the planes with the highest density of these defects. As a consequence, the crystalline component “visible” for PALS became more homogeneous, and the observed decrease in dispersion of positron lifetime (σ_2) seems understandable.

In Figure 4, mean ortho-positronium lifetime (τ_3) and its dispersion (σ_3) as a function of the local strain for the reference polypropylene are also presented. As shown in Figure 4c, the value of τ_3 initially decreased and then increased but generally remained below the value observed for the undeformed sample. This meant that, on an average, the size of the pores localized in the amorphous phase, even after initiation of the cavitation phenomenon ($LS \geq 0.1$, Figure 2), was no larger than that in the undeformed sample (this aspect will be discussed later). Meanwhile, the presence of cavities had a measurable effect on the σ_3 . Above a local strain of 0.1, a clear increase in σ_3 was observed (Figure 4d). To illustrate the deformation-induced changes of the size/size dispersion of the pores in the amorphous regions, the normalized radius distributions are presented in Figure 8a. Additionally, the distributions for deformed samples, after subtracting the distribution for undeformed material, were also presented (Figure 8b).

For samples deformed to $LS = 0.08$, only a gradual shift of the maximum size pore distribution toward lower values was observed. This would explain the initial decrease and lack of changes of τ_3 (Figure 4c) and σ_3 (Figure 4d), respectively, and suggest an increase in the mean “packaging” density of the amorphous regions. The potential increase in the density of the amorphous component was, however, in opposition to the observed increase in the volume strain (Figure 3, this aspect will be discussed later). A gradual shift of the maximum size distribution of the pores toward lower values was also observed for samples deformed to higher values of LS : 0.10–0.20. At the same time, for this set of samples, the appearance of a new fraction of larger pores was observed (Figure 8b). It is worth noting that the overall content of the new pores was relatively low (Figure 8a). To understand the nature of processes occurring in the amorphous component and to correctly interpret PALS data, additional X-ray studies/discussions were carried out.

As in the case of the crystalline component, the mechanical response of the amorphous one will be non-homogeneous. The amorphous regions localized between the lamellae oriented parallel to the stretching direction (Figure 5, 0°) will undergo the compression. Thus, the thickness of the interlamellar regions and the average volume/diameter of the pores located there should decrease. On the other hand, the amorphous component localized between the lamellae oriented perpendicular to the deformation direction (Figure 5, 90°) will be stretched due to the lamellae separation process (in the normal direction to their basal plane). In this case, the thickness of the

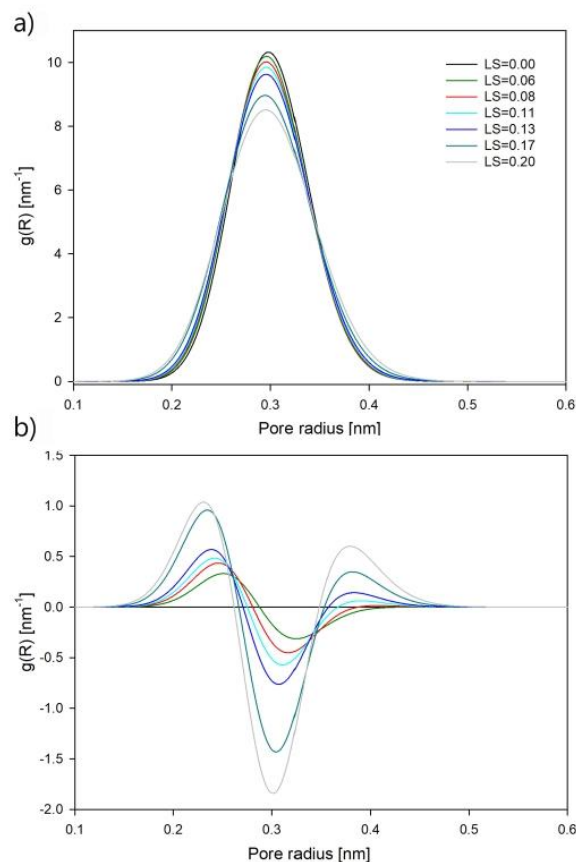


Figure 8. Normalized radius distributions of pores of the amorphous phase of the undeformed reference polypropylene and samples deformed to the selected local strains: as collected (a), after subtraction of the distribution for the undeformed sample (b).

interlamellar layers and the average volume/diameter of the pores located there should increase. The above-described processes should influence the value of the long period, as well as the average thickness of amorphous and crystalline layers. The influence of the deformation process on the long period and thickness of the amorphous/crystalline component (determined with the use of correlation function) was verified experimentally in the range of LS : 0–0.10 (the scattering on the nanocavities was too high for the higher LS values, Figure 9).

The measurable change of the long period was observed even at very low strains. Additionally, as suggested earlier, the range of the observed changes depended on the analyzed direction: the value of the long period increased for the lamellae oriented perpendicularly (90°) to the deformation direction and decreased for the lamellae oriented parallel (0°). It is worth noting that for the mentioned directions, the change of LP was purely induced by the changes of the thickness of the amorphous layers. Also, in the case of lamellae oriented at an angle of 15 and 75°, the change of LP was mainly induced by the changes taking place in the amorphous regions. In order to correlate the volume strain measurements, the observed changes of τ_3/σ_3 , and the initiation of the cavitation

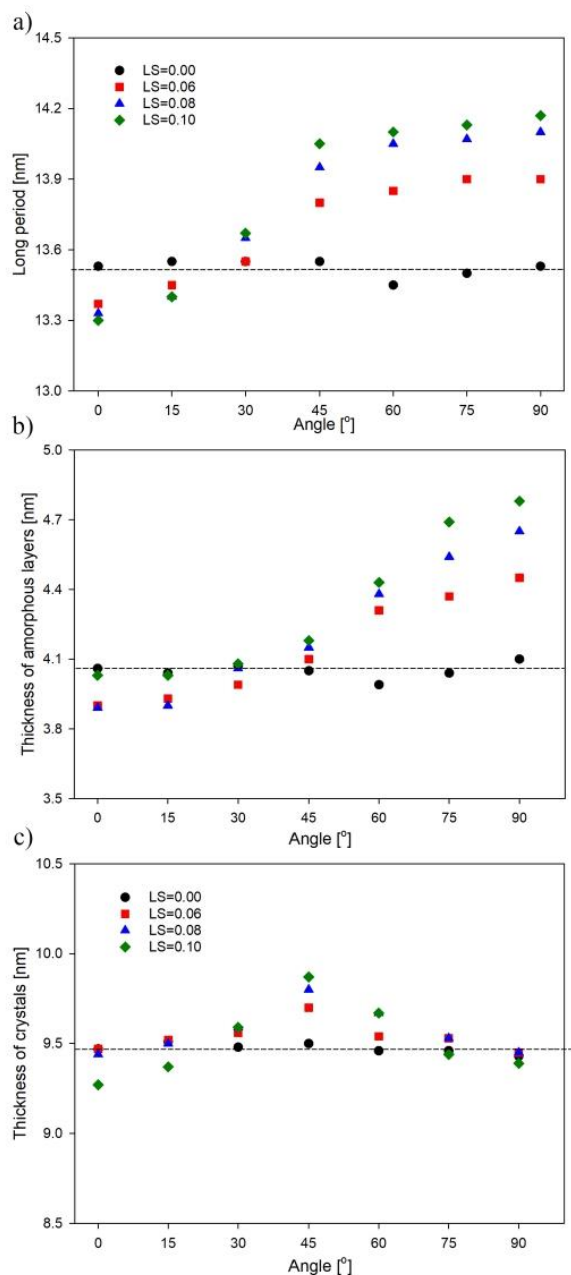


Figure 9. Long period (a), thickness of amorphous (b) and crystalline (c) components as a function of the orientation angle of the lamellae toward the deformation direction (Figure 5) in the range of LS: 0–0.10. The dashed lines represent the average values for the undeformed sample.

phenomenon, an explanation was proposed, which is schematically illustrated in Figure 10.

Statistically, the shape of the free volume pores of the amorphous phase of the undeformed sample is spherical (Figure 10a). At low strains ($LS \leq 0.08$, before initiation of cavitation), the deformation of the sample regions with the lamellae oriented at $0/15^\circ$ and $75/90^\circ$ toward deformation direction took place mainly by compression and stretching of

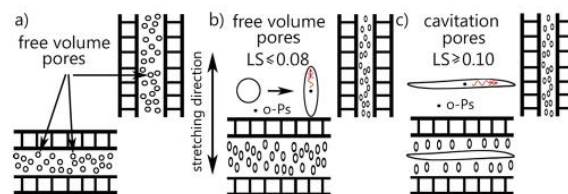


Figure 10. Nanostructure of the amorphous layers (a) and its deformation-induced changes before (b) and after (c) the initiation of the cavitation phenomenon. Influence of pore anisotropy (free volume and cavities) on pick-off annihilation of o-Ps.

the amorphous layers, respectively (Figure 9b). For both regions of the sample and due to the specific stress distribution (Figure 5), the change of the shape of the free volume pores from isotropic (spherical) to anisotropic (ellipsoidal) would be expected (Figure 10b). The presence of anisotropic pores instead of isotropic will influence the PALS measurement [the longest lifetime (τ_3) component]. The longer axis of the elongated free volume pores will be less “available” for annihilating o-Ps than the shorter axes. This is correlated with the fact that the lifetime of o-Ps depends on the probability of pick-off annihilation with electrons from surrounding molecules. Hence, the o-Ps will statistically more often annihilate along the shorter axes due to the significantly lower distance between the molecules and central point of the elongated pore in these directions. This effect explains the initial decrease in the τ_3 component (Figure 4c) with a simultaneous increase in the volume strain (Figure 3). It is worth emphasizing that in the volume strain measurement, the entire deformation-induced volume is taken into account, regardless of the size or shape of the pores.

For sample deformed to higher strains ($LS \geq 0.10$), the initiation of the cavitation phenomenon was observed. It is commonly accepted that the cavities are initially highly anisotropic and localized between the lamellae oriented perpendicular to the deformation direction.^{28,69} In the case of analyzed polypropylene, the situation was similar. Additionally, the lack of the scattering signal in the equatorial part of the SAXS pattern (Figure 2) meant that the longer axis of the cavitation pores was outside the SAXS detection limit. Therefore, the radius of the cavities along this axis should exceed 20 nm. At the same time, the radius of the cavities along the shorter axis should not exceed the thickness of the amorphous layers between the lamellae oriented perpendicular to the deformation direction (90°). Hence, in the case of sample deformed to the LS of 0.10, it should not exceed 2.4 nm ($4.8 \text{ nm}/2$, Figure 9b), and the aspect ratio of such cavities should amount at least 8 ($20/2.4 \text{ nm}$). As with elongated free volume pores, o-Ps annihilation along the longer axis of the cavitation pores (Figure 10c) will be highly unlikely, and the corresponding component will not be present in the PAL spectrum. This would explain the lack of a significant increase in the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) after initiation of cavitation (Figure 4c) with a clear increase in the volume strain (Figure 3).

As suggested above, the dimension of cavitation pores along the short axis should not exceed 2.4 nm and therefore should be easily detectable by PALS. It is worth noting that the appearance of a new fraction of pores with a larger radius ($\approx 0.40 \text{ nm}$, Figure 8b) took place exactly at the time of the initiation of the cavitation phenomenon detected by the SAXS

technique (Figure 2). We can therefore assume that this dimension corresponds, in fact, to the dimensions of cavitation pores along the shorter axis. This, in turn, explained a marked increase in the dispersion component (σ_3) even though only the short axis of the cavitation pores was “detectable” with the use of the PALS technique. Finally, the initial aspect ratio of the cavitation pores was estimated more precisely and was at least ≈ 50 (20/0.4 nm).

The cavitation pores (the objects responsible for the appearance of a new fraction of pores with a larger radius, Figure 8) appear suddenly and are rather not the result of the next stage of the abovementioned evolution (anisotropization) of free volume pores of the amorphous phase. However, during deformation of cavitating samples, as proved in the volume strain experiment (Figure 3), an additional free volume was generated. Therefore, the formation of cavitation pores probably takes place by the sudden loss of local integrity/continuity of amorphous layers. This phenomenon would require the process of chains scission and/or their partial disentanglement in the region of cavitation pores formation. However, the mechanism of cavities generation during uniaxial stretching is not clear and requires further studies.

In the analyzed range of strains, a very interesting phenomenon was also observed within the crystalline component (Figure 9c). For the population of lamellae oriented diagonally to the deformation direction, an increase in their thickness was observed. For sample deformed to $LS = 0.10$, this increase was about 4.5%. In order to verify the credibility and nature of the observed phenomenon, additional X-ray analyzes were performed. For this purpose, the analysis of the signal coming from (-113) crystallographic planes, located at $2\theta = 42.05^\circ$, for diagonally oriented lamellae was performed (Figure S10). The normal to the (-113) crystallographic plane is oriented only 5.8° away from the direction of the molecular axis, equivalent to the crystallographic c axis (and tilted 99.4° with respect to the a^* axis and 84.2° to the b axis). Therefore, the undisturbed crystallite length determined in the normal direction to this plane (eq 2) should, in fact, correspond to the thickness of the lamellar crystal. Thus, the trend of changes of the crystallite length as a function of LS should be analogous to the changes observed in Figure 9c. Indeed, such an effect has been observed (Figure S11). In the case of sample deformed to the $LS = 0.10$, the increase in the undisturbed crystallite length in the normal direction to (-113) plane was 4.3%.

The increase in thickness of the lamellar crystals for diagonally oriented lamellae was thus confirmed with the use of two independent experimental techniques, SAXS (Figure 9) and WAXS (Figure S11). It is also worth noting that the increase in crystal thickness was not induced by an increase in interplanar spacing. For (-113) crystallographic planes of diagonally oriented lamellae, the increase in interplanar spacing for the sample deformed to $LS = 0.10$ amounted only 0.25% (estimated from the shift of the signal toward the lower values of the 2θ angle and eq 1).

At the same time, it is difficult to explain the observed effect on the basis of the two most popular theories (crystallographic or melting-recrystallization mechanism) of plastic deformation of semicrystalline polymers. Indeed, aforementioned theories assume that the plastic deformation of the crystalline polymers is initiated in the zone of the spherulite/sample with diagonally oriented lamellae; however, both approaches expect their thickness to be reduced. Therefore, we can try to explain the

observed increase in lamellar thickness, taking into account the phenomenon of displacement of the crystalline blocks discussed above, which is schematically presented in Figure 11.

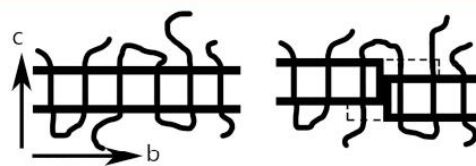


Figure 11. Schematic changes at the crystalline/amorphous component interface.

The displacement of the crystalline blocks along the crystallographic c axis (without disintegration of the lamellar structure) resulted in a reduction of the undisturbed crystallite length in the direction normal to the $(hk0)$ planes. This effect, as discussed above, has been experimentally confirmed for (110) , (130) , and (040) planes. Therefore, the increase in the crystallite length in the direction normal to the $(00l)$ planes, as well as the thickness of the crystalline component determined from LP (Figure 9c), was probably caused by the reorientation of the macromolecule's fragments of the crystalline/amorphous component interface. Part of the interface has been “transformed” into a more regular, crystalline-like component (Figure 11, dashed line). At the same time, the molecular ordering of these regions was so high that X-ray techniques, SAXS/WAXS, identified them as crystalline.

In Figure 12, the values of τ_2 and σ_2 for reference (PP), annealed (PPa), and isothermally crystallized (PPic) polypropylene, undeformed and at $LS = 0.20$ are presented. The values of the positron lifetime (τ_2) for thermally treated samples at $LS = 0.20$, as in the case of the reference polypropylene, were slightly below the values observed for the corresponding undeformed materials. The deformation-induced evolution of interplanar spacing in crystals in all analyzed materials took place in a very similar manner. Therefore, the influence of thermal treatment on changes of the τ_2 component was rather low.

A more pronounced effect of thermal treatment of the sample was observed in the case of the values of σ_2 component. The deformation-induced decrease in the σ_2 value for the reference polypropylene was induced, as explained above, by the decrease in the overall content of structural defects due to the relative slips of crystalline blocks within individual lamellae. In the case of thermally treated samples deformed to $LS = 0.20$, the values of σ_2 were close to the values observed for the corresponding undeformed materials. It could mean that the process of the displacements of crystal blocks in these materials was less intense or even suppressed.

In Figure 13, the τ_3 and σ_3 for reference (PP), annealed (PPa), isothermally crystallized (PPic), and nonadecane-modified (PPnon) polypropylene, undeformed and at $LS = 0.20$ are presented. It is clearly visible that the appearance/presence of the cavitation phenomenon has an influence on the value of σ_3 . In the case of non-cavitating, nonadecane-modified polypropylene, the value of this parameter was similar in the undeformed sample and sample deformed to $LS = 0.20$. In the case of deformed/cavitating materials, a significant increase in the σ_3 value, in comparison to the corresponding undeformed materials, was observed. This increase was observed even though using the PALS technique, as mentioned above, we

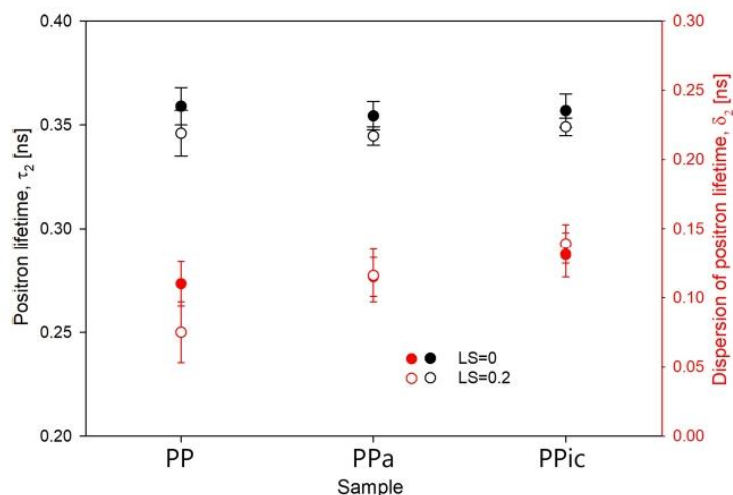


Figure 12. Mean positron lifetime (τ_2) and dispersion of positron lifetime (σ_2) for reference (PP), annealed (PPa), and isothermally crystallized (PPic) polypropylene, undeformed and at LS = 0.20.

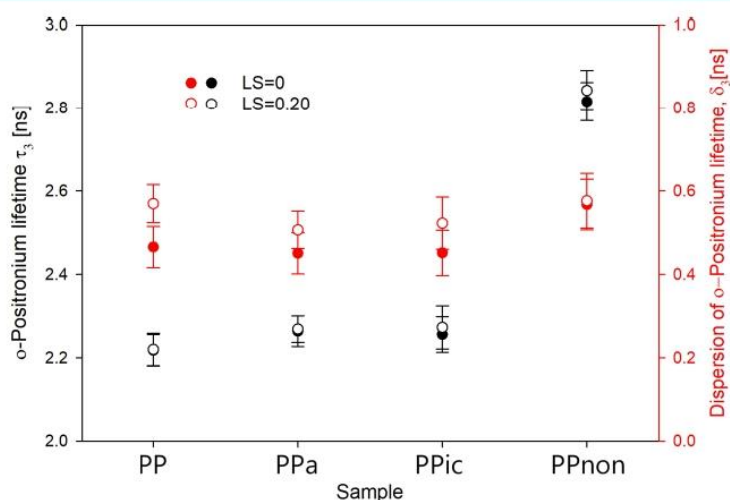


Figure 13. Ortho-positronium lifetime (τ_3) and dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3) for reference (PP), annealed (PPa), isothermally crystallized (PPic), and nonadecane-modified (PPnon) polypropylene, undeformed and at the LS = 0.20.

were only able to measure the shorter axis of the cavitation pores.

As shown in Figure 3, the intensity of the cavitation phenomenon was significantly higher in the isothermally crystallized polypropylene than that in the reference one. At the same time, the deformation-induced increase in the σ_3 value, in comparison to the corresponding undeformed samples, was similar in both materials. This probably meant that the initial dimension of the cavitation pores along the short axis was similar in PP/PPic, and only the number or aspect ratio of cavitation pores was higher in PPic. The similarity of the initial dimension of the cavitation pores along the short axis was probably caused by a similar thickness of the amorphous layers in the analyzed materials (Table 1). Analogical conclusions we can draw analyzing the changes of the τ_3 for cavitating materials. The increase in the τ_3 value in the deformed PPic sample, in comparison to the undeformed

sample, was only slightly higher than that in the case of less cavitating, reference polypropylene.

4. CONCLUSIONS

It was demonstrated on the example of materials with different thickness/perfection of lamellar crystals that the intermediate lifetime expressed by the τ_2 and σ_2 values corresponds to the positron annihilation occurring mainly in the crystalline component. At the same time, the analysis of nonadecane-modified polypropylene confirmed that the longest lifetime expressed by the τ_3 and σ_3 values gives us information about the “porosity” of the interlamellar/amorphous layers.

The influence of the deformation process, as well as the thickness/perfection of lamellar crystals on the mean positron lifetime (τ_2) in the analyzed range of strains, even after activation of the micromechanisms of plastic deformation was rather insignificant. This effect was mainly caused by the increase and decrease in interplanar spacing depending on the

orientation of the lamellae (mutually compensating effects activated in the lamellar crystals) and a relatively small range of these changes.

Meanwhile, the σ_2 was more “sensitive” to the activation of micromechanisms of plastic deformation of polypropylene as well as its initial microstructure. In the case of polypropylene with more defective crystalline structure, the decrease in the σ_2 value with LS was observed. This change was caused by the decrease in the local order induced by the relative slips of crystalline blocks without disintegration of lamellar structure. The relative displacement of crystalline blocks influenced (reduced) the overall density (content) of structural defects within lamellae because the slips probably occurred along the planes with the highest density of these defects. Therefore, the crystalline regions “visible” for PALS technique became more regular (homogeneous). In the case of materials with higher thickness/perfection of lamellar crystals, the above-described phenomenon was minimized.

In the studied range of strains, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3), and thus the average size of the pores of the amorphous phase, generally remained below the value observed for the undeformed sample. The initial decrease in the τ_3 component (before appearance of cavitation pores) with a simultaneous increase in the volume strain was caused by the change of the shape of the free volume pores from isotropic (spherical) to anisotropic (ellipsoidal) due to compression and stretching of the amorphous layers localized between the lamellae oriented at 0/15° and 75/90° toward the deformation direction, respectively.

The lack of significant increase in τ_3 after initiation of cavitation with a clear increase in the volume strain was also explained. This effect was induced by the initial, highly anisotropic shape of the cavitation pores with the aspect ratio of at least ≈ 50 . As a result, the annihilation of the o-Ps along the longer axis of the cavitation pores was highly unlikely, and the corresponding component was not present in the PALS spectrum.

It was also demonstrated that the appearance/presence of the cavitation phenomenon has a clear influence on the dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3). In the case of nonadecane-modified, non-cavitating polypropylene, the value of this parameter was similar to the undeformed/deformed sample. In the case of deformed/cavitating materials, a significant increase in the value of σ_3 , in comparison to the corresponding undeformed materials, was observed. This increase was observed even though only the shorter axis of the highly elongated cavitation pores was “detectable” for the PALS technique.

On the other hand, the increase in the value of σ_3 for less and more cavitating material was similar. This meant that in both materials, the initial dimension of the highly anisotropic cavitation pores along the short axis was similar, and only the number or aspect ratio of cavitation pores was higher in the more cavitating sample. The similarity of the initial dimension of the cavitation pores along the short axis was probably induced by a similar initial thickness of the amorphous layers in the analyzed materials.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.2c01430>.

WAXS profiles and peak separation procedure performed for the reference PP; position of the amorphous halo, SAXS patterns, and scattering intensity on cavities for deformed PP as a function of different screw torque values and times (before and after releasing); change of long period for the deformed polypropylene/nonadecane system as a function of time; relative change of (110) and (130) spacings for differently oriented lamellae as a function of the local strain; relative change of the crystallite length determined in the normal direction to the (110), (130), and (−113) planes with the increase in the local strain for the reference polypropylene; and 2D WAXS patterns for undeformed polypropylene (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Artur Rozanski – Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Lodz 90-363, Poland; orcid.org/0000-0001-7545-6246; Email: rozanski@cbmm.lodz.pl

Authors

Cezary Makarewicz – Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Lodz 90-363, Poland; The Bio-Med-Chem Doctoral School of the University of Lodz and Lodz Institutes of the Polish Academy of Sciences, Lodz 90-237, Poland

Marta Safandowska – Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Lodz 90-363, Poland; orcid.org/0000-0002-9055-487X

Rafal Idczak – Institute of Experimental Physics, University of Wroclaw, Wroclaw 50-204, Poland; orcid.org/0000-0002-4001-8649

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.macromol.2c01430>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

The project was financed from funds of the National Science Centre on the basis of the decisions number DEC-2018/30/E/ST8/00364.

■ REFERENCES

- (1) Bartzak, Z.; Galeski, A. Plasticity of Semicrystalline Polymers. *Layered Nanostructures - Polymers with Improved Properties* **2010**, *294*, 67–90.
- (2) Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1643–1699.
- (3) Hao, P.; Laheri, V.; Dai, Z.; Gilbert, F. A. A rate-dependent constitutive model predicting the double yield phenomenon, self-heating and thermal softening in semi-crystalline polymers. *Int. J. Plast.* **2022**, *153*, 103233.
- (4) Khaleghi, H.; Amiri-Rad, A.; Mashayekhi, M. A thermodynamically consistent continuum damage model for time-dependent failure of thermoplastic polymers. *Int. J. Plast.* **2022**, *154*, 103278.
- (5) Peterson, J. M.; Lindenmeyer, P. H. Screw dislocations in anisotropic media. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4051–4053.
- (6) Bartzak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Deformation Mechanisms and Plastic Resistance in Single-Crystal-Textured High-Density Polyethylene. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5036–5053.

- (7) Bartczak, Z.; Cohen, R. E.; Argon, A. S. Evolution of the Crystalline Texture of High-Density Polyethylene during Uniaxial Compression. *Macromolecules* **1992**, *25*, 4692–4704.
- (8) Bartczak, Z.; Argon, A. S.; Cohen, R. E. Texture Evolution in Large-Strain Simple Shear Deformation of High-Density Polyethylene. *Polymer* **1994**, *35*, 3427–3441.
- (9) Pope, D. P.; Keller, A. Deformation of Oriented Polyethylene. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1975**, *13*, 533–566.
- (10) Petermann, J.; Schultz, J. M. Lamellar Separation during Deformation of High-Density Polyethylene. *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 50–54.
- (11) Tagawa, T.; Ogura, K. Piled-Lamellae Structure in Polyethylene Film and Its Deformation. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1980**, *18*, 971–979.
- (12) Peterson, J. M. Thermal Initiation of Screw Dislocations in Polymer Crystal Platelets. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4047–4050.
- (13) Peterson, J. M. Peierls Stress for Screw Dislocations in Polyethylene. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 4920–4928.
- (14) Shadrake, L. G.; Guuu, F. Dislocations in Polyethylene Crystals - Line Energies and Deformation Modes. *Philos. Mag.* **1976**, *34*, 565–581.
- (15) Young, R. J. Screw dislocation model for yield of polyethylene. *Mater. Forum* **1988**, *11*, 210–216.
- (16) Lin, L.; Argon, A. S. Structure and Plastic-Deformation of Polyethylene. *J. Mater. Sci.* **1994**, *29*, 294–323.
- (17) Argon, A. S. *The Physics of Deformation and Fracture of Polymers*; Cambridge University Press: Cambridge, New York, 2013.
- (18) Wilhelm, H.; Paris, A.; Schafner, E.; Bernstorff, S.; Bonarski, J.; Ungar, T.; Zehetbauer, M. J. Evidence of dislocations in melt-crystallised and plastically deformed polypropylene. *Mater. Sci. Eng., A* **2004**, *387–389*, 1018–1022.
- (19) Young, R. J.; Bowden, P. B. Twinning and Martensitic Transformations in Oriented High-Density Polyethylene. *Philos. Mag.* **1974**, *29*, 1061–1073.
- (20) Flory, P. J.; Yoon, D. Y. Molecular Morphology in Semi-Crystalline Polymers. *Nature* **1978**, *272*, 226–229.
- (21) Popli, R.; Mandelkern, L. Influence of Structural and Morphological Factors on the Mechanical-Properties of the Polyethylenes. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1987**, *25*, 441–483.
- (22) Gent, A. N.; Madan, S. Plastic Yielding of Partially Crystalline Polymers. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1989**, *27*, 1529–1542.
- (23) Marshall, I.; Thompson, A. B. The Cold Drawing of High Polymers. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1954**, *221*, 541–557.
- (24) Vincent, P. I. The Necking and Cold-Drawing of Rigid Plastics. *Polymer* **1960**, *1*, 7–19.
- (25) Maher, J. W.; Haward, R. N.; Hay, J. N. Study of the Thermal Effects in the Necking of Polymers with the Use of an Infrared Camera. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1980**, *18*, 2169–2179.
- (26) Pawlak, A.; Galeski, A. Plastic deformation of crystalline polymers: The role of cavitation and crystal plasticity. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9688–9697.
- (27) Humbert, S.; Lame, O.; Chenal, J. M.; Rochas, C.; Vigier, G. New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-Situ SAXS Measurements. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7212–7221.
- (28) Xiong, B. J.; Lame, O.; Chenal, J. M.; Rochas, C.; Seguela, R.; Vigier, G. Temperature-Microstructure Mapping of the Initiation of the Plastic Deformation Processes in Polyethylene via In Situ WAXS and SAXS. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5267–5275.
- (29) Pawlak, A.; Krajenta, J.; Galeski, A. Cavitation phenomenon and mechanical properties of partially disentangled polypropylene. *Polymer* **2018**, *151*, 15–26.
- (30) Rozanski, A.; Idczak, R. Influence of non-polymeric substances localized in the amorphous phase on selected properties of semicrystalline polymers. *Eur. Polym. J.* **2015**, *69*, 186–200.
- (31) Rozanski, A.; Galeski, A.; Debowska, M. Initiation of Cavitation of Polypropylene during Tensile Drawing. *Macromolecules* **2011**, *44*, 20–28.
- (32) Rozanski, A.; Krajenta, A.; Idczak, R.; Galeski, A. Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on free volume and cavitation phenomenon. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **2016**, *54*, 531–543.
- (33) Rozanski, A.; Galeski, A. Controlling Cavitation of Semicrystalline Polymers during Tensile Drawing. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7273–7287.
- (34) Krajenta, A.; Rozanski, A.; Idczak, R. Morphology and properties alterations in cavitating and non-cavitating high density polyethylene. *Polymer* **2016**, *103*, 353–364.
- (35) Krajenta, A.; Rozanski, A. The Influence of Cavitation Phenomenon on Selected Properties and Mechanisms Activated During Tensile Deformation of Polypropylene. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **2016**, *54*, 1853–1868.
- (36) Pawlak, A.; Rozanski, A.; Galeski, A. Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene. *Mech. Mater.* **2013**, *67*, 104–118.
- (37) Zekriardehani, S.; Joshi, A. S.; Jabarin, S. A.; Gidley, D. W.; Coleman, M. R. Effect of Dimethyl Terephthalate and Dimethyl Isophthalate on the Free Volume and Barrier Properties of Poly(ethylene terephthalate) (PET): Amorphous PET. *Macromolecules* **2018**, *51*, 456–467.
- (38) Zekriardehani, S.; Jabarin, S. A.; Gidley, D. R.; Coleman, M. R. Effect of Chain Dynamics, Crystallinity, and Free Volume on the Barrier Properties of Poly(ethylene terephthalate) Biaxially Oriented Films. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2845–2855.
- (39) Pethrick, R. A. Positron annihilation - A probe for nanoscale voids and free volume? *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1–47.
- (40) Hagihara, H.; Ito, K.; Kimata, S. Comprehensive Study of Altered Amorphous Structure in Functionalized Polypropylenes Exhibiting High Tensile Strength. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4432–4437.
- (41) Wu, L. Y.; Zhu, J. J.; Liao, X.; Ni, K.; Zhang, Q. W.; An, Z.; Yang, Q.; Li, G. X. Effect of confinement on glass dynamics and free volume in immiscible polystyrene/high-density polyethylene blends. *Polym. Int.* **2015**, *64*, 892–899.
- (42) Utpalla, P.; Sharma, S. K.; Prakash, J.; Bahadur, J.; Sahu, M.; Pujari, P. K. Free volume structure at interphase region of poly(ethylene oxide)-Al₂O₃ nanorods composites based solid polymer electrolyte and its direct correlation with Li ion conductivity. *Solid State Ionics* **2022**, *375*, 115840.
- (43) Shelly, M.; Raghavendra, M.; Ravikumar, H. B.; Francis, T. Structural and free-hole volume characterization of high-density polyethylene-chitosan composites plasticized with palm oil. *Polym. Eng. Sci.* **2021**, *61*, 3060–3068.
- (44) Han, X. B.; Chen, T.; Zhao, Y.; Gao, J.; Sang, Y. A.; Xiong, H. H.; Chen, Z. Y. Relationship between the Microstructure and Performance of Graphene/Polyethylene Composites Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2990.
- (45) Sharma, S. K.; Pujari, P. K. Role of free volume characteristics of polymer matrix in bulk physical properties of polymer nanocomposites: A review of positron annihilation lifetime studies. *Prog. Polym. Sci.* **2017**, *75*, 31–47.
- (46) Makarewicz, C.; Safandowska, M.; Idczak, R.; Rozanski, A. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene. *Macromolecules* **2021**, *54*, 9649–9662.
- (47) Lanyi, F. J.; Wenzke, N.; Kaschta, J.; Schubert, D. W. On the Determination of the Enthalpy of Fusion of alpha-Crystalline Isotactic Polypropylene Using Differential Scanning Calorimetry, X-Ray Diffraction, and Fourier-Transform Infrared Spectroscopy: An Old Story Revisited. *Adv. Eng. Mater.* **2020**, *22*, 1900796.
- (48) Goderis, B.; Reynaers, H.; Koch, M. H. J.; Mathot, V. B. F. Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1715–1738.
- (49) Samuels, R. J. Spherulite Structure Deformation Morphology and Mechanical Properties of Isotactic Polypropylene Fibers. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1967**, *20*, 253.

- (50) G'Sell, C.; Hiver, J. M.; Dahoun, A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int. J. Solid Struct.* **2002**, *39*, 3857–3872.
- (51) Buffet, A.; Rothkirch, A.; Döhrmann, R.; Körstgens, V.; Abul Kashem, M. M. A.; Perlich, J.; Herzog, G.; Schwartzkopf, M.; Gehrke, R.; Müller-Buschbaum, P.; Roth, S. V. P03, the microfocus and nanofocus X-ray scattering (MiNaXS) beamline of the PETRA III storage ring: the microfocus endstation. *J. Synchrotron Radiat.* **2012**, *19*, 647–653.
- (52) Krywka, C.; Neubauer, H.; Priebe, M.; Salditt, T.; Keckes, J.; Buffet, A.; Roth, S. V.; Doehrmann, R.; Mueller, M. A two-dimensional waveguide beam for X-ray nanodiffraction. *J. Appl. Crystallogr.* **2012**, *45*, 85–92.
- (53) Roth, S. V.; Herzog, G.; Korstgens, V.; Buffet, A.; Schwartzkopf, M.; Perlich, J.; Kashem, M. M. A.; Dohrmann, R.; Gehrke, R.; Rothkirch, A.; Stassig, K.; Wurth, W.; Benecke, G.; Li, C.; Fratzl, P.; Rawolle, M.; Muller-Buschbaum, P. In situ observation of cluster formation during nanoparticle solution casting on a colloidal film. *J. Phys. Condens. Matter* **2011**, *23*, 254208.
- (54) Rabiej, M. Application of immune and genetic algorithms to the identification of a polymer based on its X-ray diffraction curve. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46*, 1136–1144.
- (55) Rabiej, M. A hybrid immune-evolutionary strategy algorithm for the analysis of the wide-angle X-ray diffraction curves of semicrystalline polymers. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 1502–1511.
- (56) Coleman, P. G. *Principles and Applications of Positron and Positronium Chemistry*; World Scientific: New York, 2003.
- (57) Meyendorf, N. G. H.; Nagy, P. B.; Rokhlin, S. I. *Nondestructive Materials Characterization: with Applications to Aerospace Materials*; Springer Science & Business Media, 2013; Vol. 67.
- (58) Kansy, J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nucl. Instrum. Methods A* **1996**, *374*, 235–244.
- (59) Jean, Y. C.; Van Horn, J. D.; Hung, W. S.; Lee, K. R. Perspective of Positron Annihilation Spectroscopy in Polymers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 7133–7145.
- (60) Lind, J. H.; Jones, P. L.; Pearsall, G. W. A Positron-Annihilation Lifetime Study of Isotactic Polypropylene. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1986**, *24*, 3033–3047.
- (61) Nakanishi, H.; Jean, Y. C.; Smith, E. G.; Sandreczki, T. C. Positronium Formation at Free-Volume Sites in the Amorphous Regions of Semicrystalline Peek. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **1989**, *27*, 1419–1424.
- (62) Tao, S. J. Positronium Annihilation in Molecular Substances. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5499–5510.
- (63) Eldrup, M.; Lightbody, D.; Sherwood, J. N. The Temperature-Dependence of Positron Lifetimes in Solid Pivalic Acid. *Chem. Phys.* **1981**, *63*, 51–58.
- (64) Deng, Q.; Zandiehnam, F.; Jean, Y. C. Free-Volume Distributions of an Epoxy Polymer Probed by Positron-Annihilation - Temperature-Dependence. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1090–1095.
- (65) Gregory, R. B. Free-Volume and Pore-Size Distributions Determined by Numerical Laplace Inversion of Positron-Annihilation Lifetime Data. *J. Appl. Phys.* **1991**, *70*, 4665–4670.
- (66) Awaya, H. Morphology of Different Types of Isotactic Polypropylene Spherulites Crystallized from Melt. *Polymer* **1988**, *29*, 591–596.
- (67) Krajenta, A.; Rozanski, A. Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on thermo-mechanical properties. *Polymer* **2015**, *70*, 127–138.
- (68) Rozanski, A.; Safandowska, M.; Krajenta, A. DSC/SAXS analysis of the thickness of lamellae of semicrystalline polymers-restrictions in the case of materials with swollen amorphous phase. *Polym. Test.* **2018**, *65*, 189–196.
- (69) Pawlak, A.; Galeski, A.; Rozanski, A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 921–958.
- (70) Li, X. H.; Schneider, K.; Kretschmar, B.; Stamm, M. Deformation behavior of PP and PP/ZnO nanocomposites as studied by SAXS and WAXS. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4371–4379.
- (71) Schneider, K.; Trabelsi, S.; Zafeiropoulos, N. E.; Davies, R.; Riekkel, C.; Stamm, M. The study of cavitation in HDPE using time resolved synchrotron X-ray scattering during tensile deformation. *Macromol. Symp.* **2006**, *236*, 241–248.
- (72) Pawlak, A.; Galeski, A. Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers. *Polimery-W* **2011**, *56*, 627–636.
- (73) Zhang, X. Q.; Schneider, K.; Liu, G. M.; Chen, J. H.; Brüning, K.; Wang, D. J.; Stamm, M. Deformation-mediated superstructures and cavitation of poly(L-lactide): In-situ small-angle X-ray scattering study. *Polymer* **2012**, *53*, 648–656.
- (74) Pawlak, A.; Galeski, A. Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene. *Polymer* **2010**, *51*, 5771–5779.
- (75) Rozanski, A. Miscible/Partially-Miscible Blends of Polypropylene-The Mechanisms Responsible for the Decrease of Yield Stress. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.* **2018**, *56*, 1203–1214.
- (76) 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.
- (77) Hobeika, S.; Men, Y.; Strobl, G. Temperature and strain rate independence of critical strains in polyethylene and poly(ethylene-co-vinyl acetate). *Macromolecules* **2000**, *33*, 1827–1833.

Recommended by ACS

Direct Observation of the Effect of a High-Molecular-Weight Component on the Deformation Behavior of Polyethylene Solids Using the Rheo-Raman Spectroscopic Technique

Takumitsu Kida, Masayuki Yamaguchi, *et al.*

APRIL 05, 2023

MACROMOLECULES

READ 

Spatial Distribution of the Amorphous Region Constrained by Polymer Crystallites

Mizuki Kishimoto, Hitoshi Iwabuki, *et al.*

DECEMBER 23, 2022

MACROMOLECULES

READ 

Crystallization Kinetics in an Immiscible Polyolefin Blend

Derek E. Huang, Kalman B. Migler, *et al.*

DECEMBER 12, 2022

MACROMOLECULES

READ 

Structural Heterogeneity Dependence of the Fracture Feature Distribution in the Tensile Elongation of Microinjection Molded Polyethylene

Tao Liao, Yongfeng Men, *et al.*

FEBRUARY 25, 2023

MACROMOLECULES

READ 

Get More Suggestions >

Supporting Information

Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy

Cezary Makarewicz^{1,2}, Marta Safandowska¹, Rafał Idczak³, and Artur Rozanski^{1,*}

¹Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences,
Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz, Poland

²The Bio-Med-Chem Doctoral School of the University of Lodz and Lodz Institutes of the Polish
Academy of Sciences, Banacha 12/16, 90-237 Lodz, Poland

³Institute of Experimental Physics, University of Wrocław, pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wrocław, Poland

*Corresponding author, e-mail: rozanski@cbmm.lodz.pl

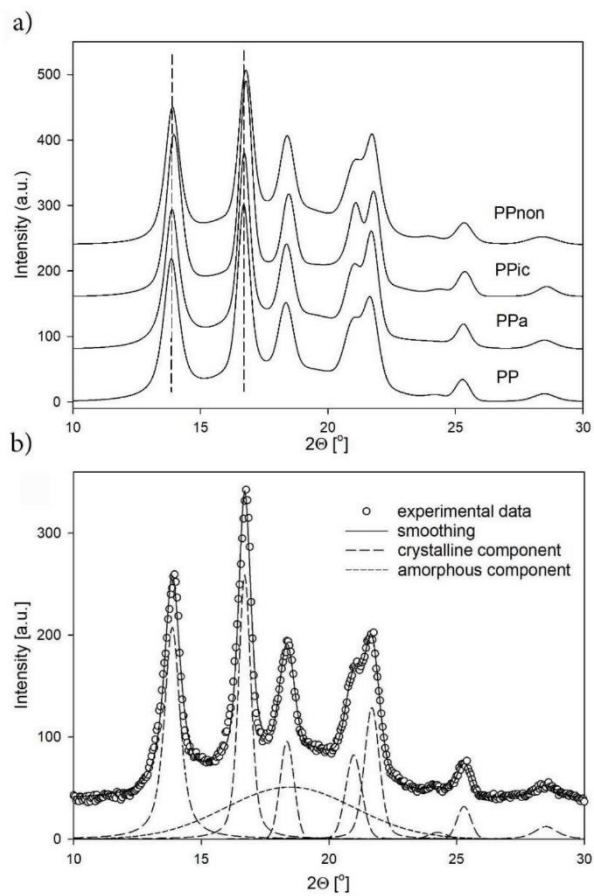


Figure 1S. (a) 1D wide angle x-ray scattering (WAXS) profiles collected for the PP, PPa, PPic and PPnon samples. The profiles were shifted along the vertical axis for better visualization. (b) The exemplary results of peak separation applied to the reference polypropylene. The experimental data and smoothing curves were shifted along the vertical axis for better visualization.

Table 1S. Position of the Amorphous Halo for the Analyzed Materials.

	2θ [°]
PP	18.47
PPa	18.45
PPic	18.41
PPnon	18.04

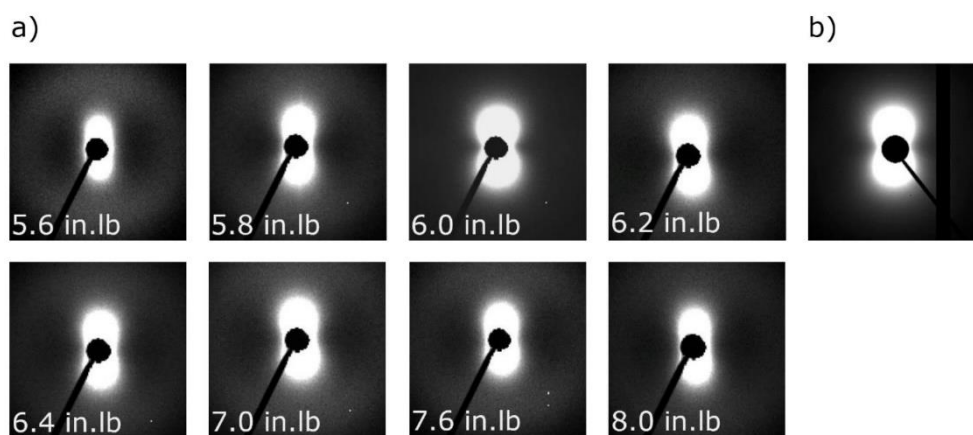


Figure 2S. SAXS patterns of reference polypropylene deformed to the local strain of 0.2: a) fixed in the frames with different screw torque values, b) *in situ*, during deformation. Direction of deformation: vertical.

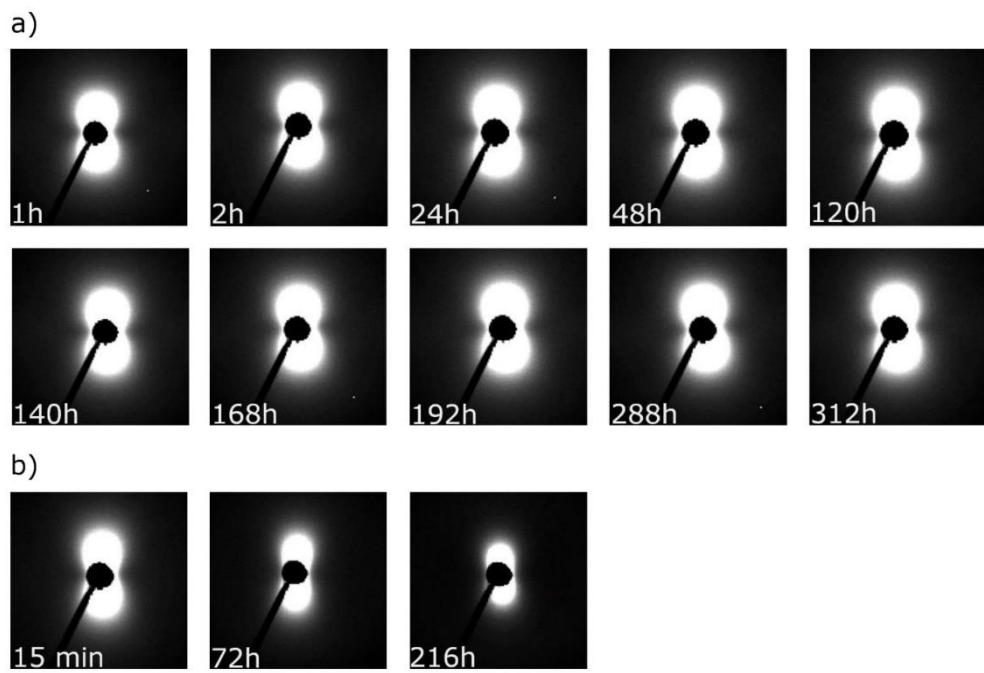


Figure 3S. SAXS patterns of reference polypropylene deformed to the local strain of 0.2 and fixed in the frame with the screw torque of 6.0 in.lb.: a) in a function of time, b) after releasing (after 312h in the frame). Direction of deformation: vertical.

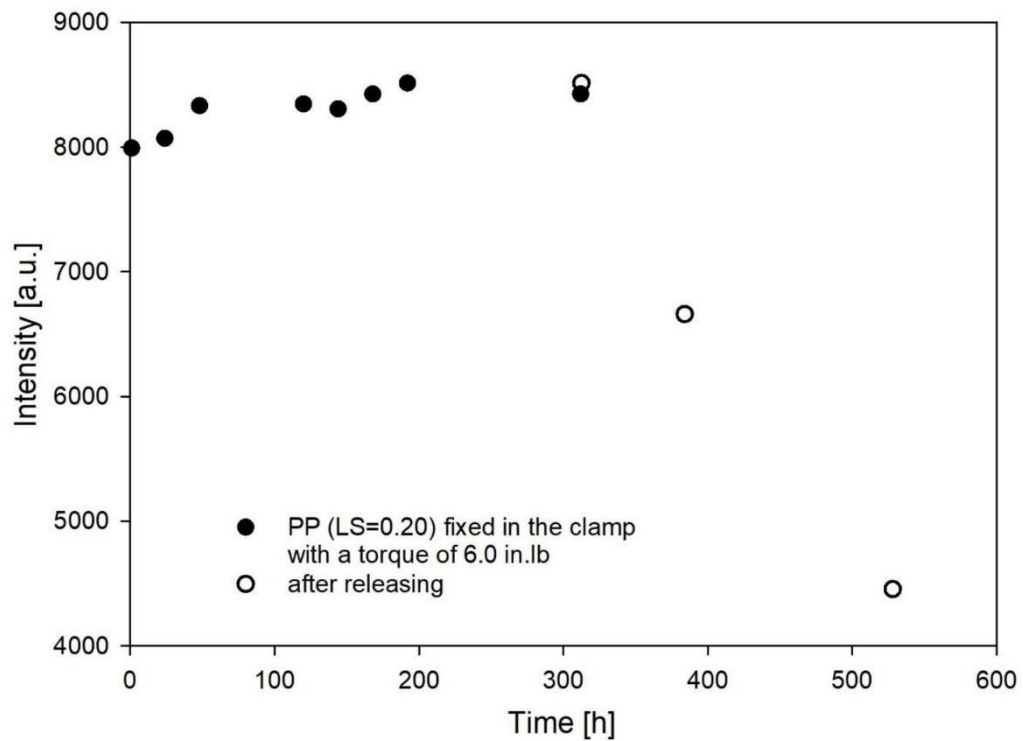


Figure 4S. The change of intensity of the signal coming from the cavities (observed at SAXS patterns, along deformation direction) for reference polypropylene deformed to the local strain of 0.2 and fixed in the frame with the screw torque of 6.0 in.lb. in a function of time and after releasing.

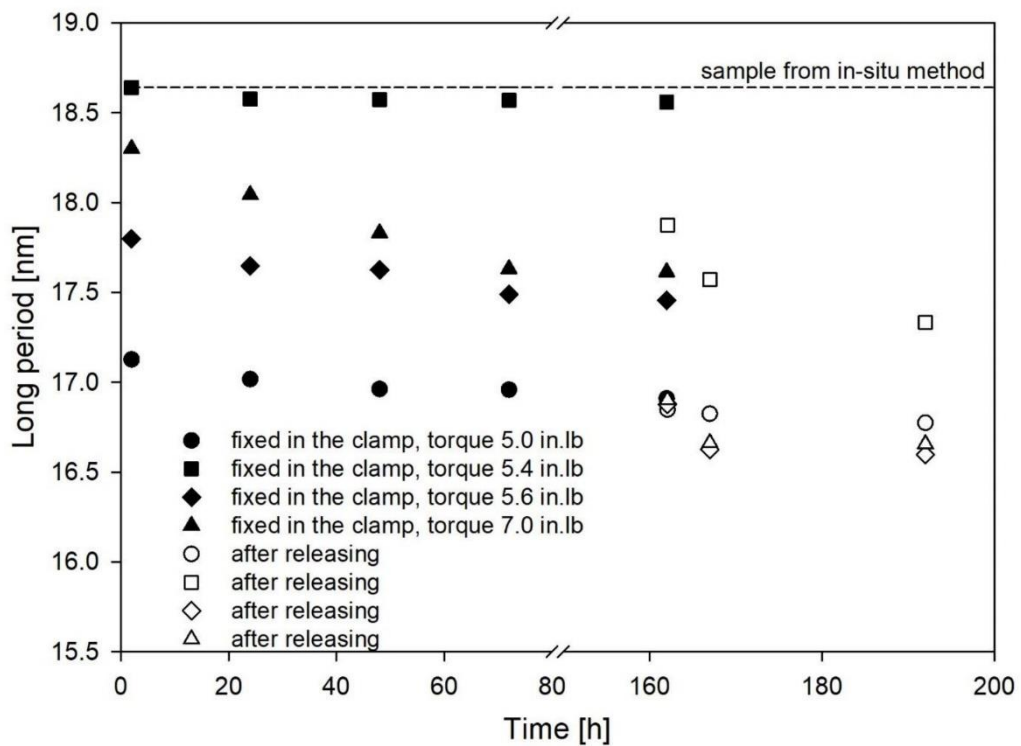


Figure 5S. The change of long period (along deformation direction) for polypropylene/nonadecane system deformed to the local strain of 0.2 and fixed in the frames with the screw torque in the range of 5.0-7.0 in.lb. in a function of time and after releasing.

Article

Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy

Cezary Makarewicz ^{1,2} , Marta Safandowska ¹ , Rafal Idczak ³ , Slawomir Kolodziej ⁴  and Artur Rozanski ^{1,*} 

¹ Centre of Molecular and Macromolecular Studies, Polish Academy of Sciences, Sienkiewicza 112, 90-363 Lodz, Poland; cezary.makarewicz@cbmm.lodz.pl (C.M.); marta.safandowska@cbmm.lodz.pl (M.S.)

² The Bio-Med-Chem Doctoral School of the University of Lodz and Lodz Institutes of the Polish Academy of Sciences, Banacha 12/16, 90-237 Lodz, Poland

³ Institute of Experimental Physics, University of Wroclaw, pl. Maksa Borna 9, 50-204 Wroclaw, Poland; ridczak@ifd.uni.wroc.pl

⁴ Institute of Materials Science, University of Silesia in Katowice, 75 Pulku Piechoty 1A, 41-500 Chorzow, Poland; slawomir.kolodziej@us.edu.pl

* Correspondence: artur.rozanski@cbmm.lodz.pl

Abstract: Plastic deformation of low/high density polyethylene (LDPE/HDPE) was analyzed in this work using positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). It was shown that in undeformed LDPE, both the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) and its dispersion (σ_3), corresponding to the average size and size distribution of the free-volume pores of the amorphous component, respectively, were clearly higher than in HDPE. This effect was induced by a lower and less uniform molecular packing of the amorphous regions in LDPE. During the deformation of LDPE, an increase in the τ_3 value was observed within the local strains of 0–0.25. This effect was mainly stimulated by a positive relative increase in interlamellar distances due to the deformation of lamellar crystals oriented perpendicular (increased by 31.8%) and parallel (decreased by 10.1%) to the deformation directions. At the same time, the dimension of free-volume pores became more uniform, which was manifested by a decrease in the σ_3 value. No significant effect of temperature or strain rate on the τ_3 and σ_3 values was observed during LDPE deformation. In turn, in the case of HDPE, with an increase in the strain rate/or a decrease in temperature, an intensification of the cavitation phenomenon could be observed with a simultaneous decrease in the τ_3 value. This effect was caused by the lack of annihilation of ortho-positonium (o-Ps) along the longer axis of the highly anisotropic/ellipsoidal cavities. Therefore, this dimension was not detectable by the PALS technique. At the same time, the increase in the dimension of the shorter axis of the cavities was effectively limited by the thickness of amorphous layers. As the strain rate increased or the temperature decreased, the σ_3 value during HDPE deformation increased. This change was correlated with the initiation and intensification of the cavitation phenomenon. Based on the mechanical response of samples with a similar yield stress, it was also proven that the susceptibility of the amorphous regions of LDPE to the formation of cavities is lower than in the case of amorphous component of HDPE.

Keywords: semicrystalline polymers; plastic deformation; cavitation; positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS)



Citation: Makarewicz, C.; Safandowska, M.; Idczak, R.; Kolodziej, S.; Rozanski, A. Strain Rate and Temperature Influence on Micromechanisms of Plastic Deformation of Polyethylenes Investigated by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *Polymers* **2024**, *16*, 420. <https://doi.org/10.3390/polym16030420>

Academic Editor: Angels Serra

Received: 29 December 2023

Revised: 29 January 2024

Accepted: 30 January 2024

Published: 2 February 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Semicrystalline polymers, characterized by a complex, multilevel structure, exhibit unique physical properties that allow them to replace other types of materials, such as wood, glass or steel, in various industrial applications [1]. The advantages of these materials led to their use in numerous commercial applications, including pipes [2,3], packaging [4,5] automotive parts [6], electrical appliances [7] and many others. Moreover, blends of

semicrystalline polymers are also used to develop materials with balanced or improved mechanical, thermal or barrier properties [8–10]. Considering the wide range of applications of semicrystalline polymers, it is also essential to know their properties under various conditions, including different temperatures or strain rates.

It is well known that semicrystalline polymers typically crystallize during solidification, resulting in a structure consisting of stacked lamellar crystals and amorphous layers. The amorphous regions are characterized by local heterogeneity as they contain fragments of macromolecules forming entanglements, tie-molecules, chains ends and other non-crystallizable units (chain branches) or substances (oligomers, stabilizers) [11]. Due to their structure, plastic deformation of semicrystalline polymer is a complicated process based on the cooperative and simultaneous responses of crystalline and amorphous components. Recently, we have shown that the elastic modulus of the amorphous phase of semicrystalline polymers (above the glass transition temperature) is two orders of magnitude lower than that of lamellar crystals [12,13]. Thus, the initial stage of deformation of semicrystalline polymer takes place mainly in the interlamellar regions due to the significantly lower value of the critical stress required to activate deformation of the amorphous phase compared to the crystalline phase [14]. Crystals characterized by greater “rigidity” play a passive part in the deformation of the amorphous component, acting as non-deformable objects. Measurable deformation of the amorphous component appears before the macroscopic yield point is reached and takes place according to three different mechanisms, depending on the orientation of lamellae in relation to the deformation direction. These mechanisms are: separation of lamellae, interlamellar slips and rotation of lamellar crystals stacks [15–17].

In the literature, two different mechanisms of plastic deformation of crystalline component have been proposed. Peterson described this phenomenon as the emission of dislocation from the edges of the lamellar crystals and their subsequent movement due to the crystallographic slips. This concept was further explored by Shadrake and Guiu [18–20]. Two kinds of crystallographic slips can be distinguished: fine and coarse. Both of them occur in planes containing chains as a result of the generation and progression of dislocations. Coarse slips cause the formation of block structures from continuous lamellae, leading to lamellae fragmentation [21,22]. In contrast, fine slips are responsible for changing the angle between the chain and the normal to the plane of the lamellae, leading to lamellae rotation and thinning. The second mechanism of the plastic yielding of semicrystalline polymers is associated with non-crystallographic changes of the initial crystalline skeleton. It has been demonstrated that adiabatic heating results in partial melting and recrystallization, leading to the formation of new crystalline structures [23–25].

During the deformation process of semicrystalline polymers in a stretching mode, a phenomenon called cavitation is usually observed. The appearance of cavities leads to whitening of the polymeric material when the size of cavities is comparable to the wavelengths of visible light [26]. Around the yield point, the plastic deformation of crystals is a process that competes with cavitation phenomenon. Its presence is dependent on the microstructure of a material and the deformation conditions. In general, cavitation occurs when crystals have higher plastic resistance (thicker lamellae), whereas in the case of crystals with lower plastic resistance (thinner lamellae), plastic deformation of the crystalline component is observed without cavitation [7,27–31]. Cavitation is one of the main reasons for a volume increase during the deformation process. However, the overall value for the volume variation is the sum of three components: elastic, plastic and cavitation [25]. Due to the lack of internal structure, cavities are unable to transfer stress, unlike crazes that also appear in semicrystalline polymers [21].

The structure of the amorphous phase has a strong influence on cavitation. The intensity of cavitation was found to be higher for polymeric materials with a lower molecular weight or a reduced density of entanglements [32,33]. The presence and intensity of cavitation is dependent on the density of stress transmitters in the interlamellar regions, which was proved by Humbert et al. [34]. Significant changes in the cavitation phenomenon can also be achieved through the modification of interlamellar regions at the free-volume

level [35–37]. In our recent studies, we removed potential cavitation-nucleation sites using supercritical CO₂ extraction. This process did not alter the crystalline skeleton of the material but, surprisingly, it intensified the cavitation phenomenon. On the other hand, the presence of an appropriate modifier in the amorphous-phase regions can eliminate the cavitation phenomenon. An increase/decrease in the content and size of free-volume pores in the amorphous regions of purified/modified samples was the reason for the observed effects. These studies proved that the mechanism of cavitation has a homogeneous nature, and that it is based on local fluctuations in free volume within amorphous regions.

Experimental conditions (temperature, strain rate) likewise have a strong influence on the micromechanisms activated during the deformation process. The appearance of the cavitation phenomenon depends upon the deformation temperature. First of all, it can only be observed above the glass-transition temperature [21]. Xiong et al. mapped the initiation of three processes: crystal shear, martensitic transformation and cavitation for polyethylene as a function of the deformation temperature. It was proved that the occurrence of cavitation is delayed when the temperature of deformation is increasing [38]. For most semicrystalline polymers, stretching at an elevated temperature results in a decrease in tensile stress and an increase in deformability [39]. Merah et al. investigated the tensile properties of high density polyethylene (HDPE) in the temperature range from -10°C to 70°C [40]. In presented studies, they demonstrated that the yield stress and elastic modulus decrease linearly with an increase in deformation temperature. Enikolopian et al. studied the plastic deformation of low-density polyethylene (LDPE) of a temperature increase from 20°C to 105°C (melting point) [39]. It was proven that an increase in temperature causes an increase in the inhomogeneity of the microstructure due to the gradual destruction (melting) of less organized and imperfect crystals.

It is also well known that a higher strain rate usually leads to an intensification of the cavitation phenomenon, a higher value of yield stress and earlier sample fracture [41,42]. Dijkstra et al. noted that at high strain rates, the shape of the stress-strain curve significantly changes. [43] A sharp downward slope appears after reaching maximum stress and the stress plateau disappears. This effect corresponds with the studies of Cessna, which concluded that a transition in deformation behavior due to an increase in strain rate is accompanied by a gradual increase in volume strain [43,44]. Hobeika et al. also proved that increasing a strain rate increased the volume fraction of sheared crystalline component due to an increase in slipping surface area [45]. Pawlak et al. concluded that during slower deformation crystals are more able to undergo a plastic deformation process [42]. Due to the easier deformation of crystals under slow strain rates, the cavitation phenomenon may not occur or may be unstable (healing process).

The Small Angle X-ray Scattering (SAXS) technique is commonly used to investigate deformation-induced changes in the microstructure of semicrystalline polymers [46]. However, the very high electron-density contrast between cavities and the polymer matrix enables the observation of microstructure evolution within cavitating material during tensile drawing [47]. Additionally, the typical setup configuration for SAXS measurements only allows for the observation of objects with sizes ranging from several nanometers to several dozens of nanometers [48]. Humbert et al. studied cavitation evolution during the deformation of polyethylene using in situ SAXS measurements [34]. The smallest dimension of cavities recorded in this research was around 40 nm (at nominal strain around 35%), which was significantly higher than value of long period (22 nm). They concluded that the very first stage of the nucleation process evolves quickly from 0 to 40 nm and cannot be recorded by SAXS. In our previous work [49] dedicated to the analysis of the plastic deformation of HDPE, the minimum radius of gyration of the cavities, as determined by SAXS measurements, was 16.9 nm (under nominal strain around 35%).

Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) is one of the most valuable techniques for investigating the size and distribution of free-volume pores. It is used to study the microstructure of metals, ceramics and polymeric systems [50]. In this technique, a positron generated by a radioactive source is implanted into a solid sample and subse-

quently annihilated with a random electron. This process is called bulk/free annihilation, and it occurs very fast because the average positron lifetime is around 100–500 ps. During the material investigation using the PALS technique, some of the positrons injected into the solid can form a state called positronium (Ps). Ps can exist in two spin states: para-positronium (p-Ps) and ortho-positronium (o-Ps), in a ratio of 1:3. In a vacuum, the lifetime for p-Ps is 0.125 ns, while it is 142 ns for o-Ps. However, when o-Ps is formed inside solid matter it becomes sensitive to the size of free-volume pores within the investigated material, and its lifetime typically decreases to 1–10 ns [51].

Using PALS measurement, one can determine the size of empty spaces within the range of 0.25–16 nm. However, due to the long exposure time of the sample during a single PALS measurement, an in situ analysis of the tensile deformation process was impossible. Therefore, in our previous papers, we described an alternative method for analysis of the deformation process using the PALS technique, which is treated as a pseudo-in situ analysis [49,52]. In this method, two samples deformed to the same value of local strain (LS) were securely fixed in special frames to prevent relaxation processes (Figure 1). The radioactive source was placed between these samples and the whole set was assembled between PALS detectors. For each experiment, new samples were stretched to the selected strain values and fixed in the frames for the collection of PALS data. Thus, this method allows for the investigation of changes in the size and distribution of free-volume pores across a desired range of strains, similar to in situ tests [49,52]. Recently, a new spectrometer with a high count rate was described as an alternative setup for in situ PALS measurements [53].

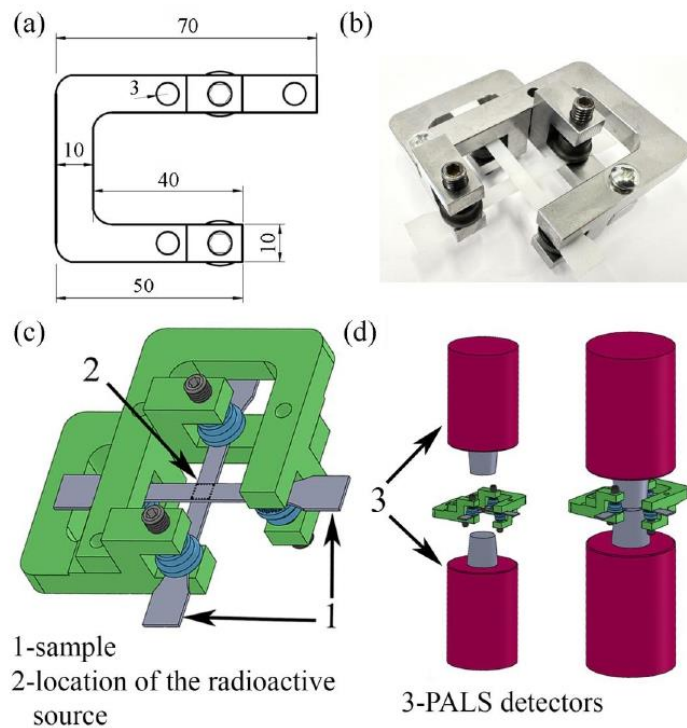


Figure 1. Technical (a) and real (b) visualization of the frame system; 3D visualization of frames system holding deformed samples during PALS measurement (c); location of frames with samples between PALS detectors (d) [49].

Most of the studies on the deformation of semicrystalline polymers are focused at or significantly above the yield-point strain values. Due to this fact, there is still a lack of knowledge about the initial stages of deformation-induced changes in microstructure of semicrystalline polymers. Therefore, in this study, the evolution of size and the distribution of free-volume pores within amorphous regions up to the yield point was investigated over a wide range of strain rates and temperatures during the uniaxial deformation of two semicrystalline polymers—HDPE and LDPE. The influences of drawing conditions on the micromechanisms of deformation activated in both polymers were analyzed mainly using the PALS technique.

2. Experimental Section

2.1. Materials

Studies were performed on two raw materials produced by Lyondell Basell (Houston, TX, USA): high density polyethylene (HDPE) Hostalen GC 7260 with MFI = 8 g/10 min (at 190 °C, 2.16 kg according to ISO 1133 [54]), and low-density polyethylene (LDPE) Lupolen 1840 D with MFI = 0.25 g/10 min (at 190 °C, 2.16 kg according to ISO 1133).

2.2. Sample Preparation

Samples for all measurements were cut from 1 mm thick films prepared by compression molding (5 min, 50 MPa) from raw material using a hydraulic press (at 180 °C). Samples were solidified between metal plates.

2.3. Mechanical Testing

Mechanical properties of polymers were assessed with the use of a Instron 5582 tensile testing machine produced by Instron (Norwood, MA, USA) within a load range 0–2 kN for tests performed at room temperature and within 0–100 kN for tests performed in temperature-controlled chamber Instron 3119-606. The dumbbell-shaped samples were prepared according to ISO 527-2 standard with 1 mm thickness, 5 mm width and 25 mm gauge length [55]. HDPE was stretched at room temperature with three strain rates: $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (with speeds of crosshead 50 mm/min, 5 mm/min, 0.5 mm/min, respectively) and with selected strain rate: $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ and $70 \text{ }^\circ\text{C}$. LDPE-stretching tests were performed at room temperature with strain $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, and at temperature $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ with strain $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. To estimate LS and volume strain, dot markers were placed along the gauge region of the samples. LS was calculated as a change in distance between the dot markers according to the equation $(l - l_0)/l_0$, where l_0 is a distance between markers for the undeformed sample and l is a distance between markers for the deformed sample. Details about methodology and calculations have been described in other papers [36,56,57]. In addition, the actual three dimensions of a deformed samples were recorded by a video camera and used for the precise determination of true strain/stress values.

2.4. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Thermal analysis of samples was conducted using an indium-calibrated calorimeter Q 20 produced by TA Instruments (New Castle, DE, USA). Melting endotherms were collected during the heating process with a heat rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ under nitrogen flow. The crystallinity degree was estimated using the equation:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \quad (1)$$

where ΔH_m is the experimental enthalpy of the sample and ΔH_m^0 is enthalpy of HDPE or LDPE crystal having infinite crystal thickness.

2.5. Small-Angle X-ray Scattering (SAXS)

Two-dimensional small-angle X-ray scattering (2D SAXS) measurements were performed using a 2D SAXS diffractometer to detect cavities and analyze the microstructure of samples. The scattering measurements were performed using the setup described in previous papers [49,58]. Additionally, in situ measurements of the deformation process were made with the use of a synchrotron radiation beamline as described elsewhere [41]. The values of long period were measured according to the procedure presented in previous papers [35,56,57,59].

2.6. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy (PALS)

Positron lifetime spectra were collected in air at room temperature with the use of a “fast-fast” ORTEC spectrometer, which has a resolution of 300 ps. In this technique, positrons emitted from the ^{22}Na radioactive source, which had been formed into a disc with a diameter ≈ 3 mm, penetrated two dumbbell-shaped samples (1 mm thick, fixed into a frames), which sandwiched the source, and annihilate due to the thermalization process (Figure 1).

In our previous studies, the method for adjustment of the appropriate torque to fix a deformed sample in a frame to prevent/minimalize sample shrinkage and relaxation during PALS measurements was described in detail [49,52]. In a nutshell, the SAXS patterns for fixed samples with different torques were compared with the scattering patterns measured during in situ SAXS measurement by synchrotron beamline for material deformed to the same LS. The similarity of the scattering patterns collected for pseudo-in situ and in situ modes was an indicator of the correct value of torque. For HDPE deformed at a strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, the estimated screw-tightening torque value was 5.6 in.-lb [49]. However, due to the absence of SAXS data from in situ measurements for the deformation conditions applied in this work, a different adjustment method was validated and implemented. We calculated the LS of the sample, fixed in a tensile testing machine, using sputtered dots and compared it to the LS value measured after fixing the sample in a frame with various torques. Undeformed sample and sample fixed in the frame were photographed on millimeter paper to allow adjustment for the scale of both pictures and to calculate LS (Figure S1). Additionally, samples in the frames were analyzed using SAXS to determine the intensity of scattering patterns or the value of the long period (for samples deforming in non-cavitating manner). For those values of torques that provided comparable LS to values registered straight after the deformation process in a tensile testing machine, an analysis of LS and the intensity of scattering patterns or the value of the long period as a function of time was additionally performed to select the appropriate torque.

Firstly, the method was validated on HDPE stretched under standard conditions ($3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 20°C , Figure S2). The results fall in line with those from the method presented in previous work [49], which proves that the analysis of LS and the intensity of scattering patterns obtained under pseudo-in situ conditions can be an effective method for determining the optimal torque value to prevent the sample relaxation process during PALS measurements. In Figures S3–S6, the results of adapting the torque value for HDPE under different strain rates and temperatures are presented. For a temperature of 20°C , strain rates of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (Figure S3) and $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (Figure S4), the appropriate screw-tightening torque values were 6.4 in.lb. and 5.4 in.lb., respectively. For a strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and temperatures of -30°C (Figure S5) and 70°C (Figure S6), the appropriate screw-tightening torque values were 7.2 in.lb. and 4.2 in.lb., respectively. In Figures S7 and S8, the results of adapting the torque value for LDPE under different strain rates and temperatures are presented. For a strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ /temperature of 20°C (Figure S7) and a strain rate of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ /temperature of -30°C (Figure S8), the appropriate screw-tightening torque values were 4.8 in.lb. and 5.0 in.lb., respectively.

The exposure for the radiation took 48 h and was correlated with total number of counts in the spectrum (which should be around 2×10^6 counts). The data collected during the PALS measurements were processed with use of LT-9.0 software [60]. The spectra were

described by three components, τ_1 , τ_2 and, τ_3 ; three corresponding intensities, I_1 , I_2 and I_3 ; and three dispersions, σ_1 , σ_2 and σ_3 . Component τ_1 describes the shortest lifetime and it is approximately equal to the annihilation lifetime of p-Ps. τ_2 corresponds to the free-positron annihilation, while τ_3 corresponds to the pick-off annihilation, which occurs when o-Ps is trapped in a defect or micro-gap located within an amorphous regions.

It is assumed that free volume can be described as spherical pore with o-Ps in the center of it and electrons from adjacent molecules on the walls. Due to pick-off annihilation with an adjacent electron, o-Ps lifetime shortens to a few nanoseconds. Thus, o-Ps lifetime is directly correlated with the distance between o-Ps and the electrons of neighboring molecules [61,62]. Hence, the free-volume hole radius could be calculated from the o-Ps lifetime according to the Tao-Eldrup model [61,63]:

$$\tau_3 = \frac{1}{\lambda_3} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{r}{r + \Delta r} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi r}{r + \Delta r} \right) \right]^{-1} \text{ [ns]} \quad (2)$$

where Δr stands for an empirical constant correlated with the thickness of a homogeneous electron layer on a free-volume hole surface that amounts to 0.166 nm in molecular solids. Hence, the normalized $\gamma(V)$ size distributions of free-volume pores detected by Ps in the analyzed polymers are able to be calculated with the equation:

$$\gamma(V) = \frac{-L_n(\lambda_3) \frac{d\lambda_3}{dr}}{4\pi r^2} \quad (3)$$

where log-normal distributions $L_n(\lambda_3)$ were calculated with the use of τ_3 and σ_3 values determined from LT-9.0 software, while the parameter $d\lambda_3/dr$ was calculated from Equation (2). The $\gamma(V)$ distributions were normalized to the same area under the curve. More details about this methodology were presented elsewhere [49,52].

3. Results and Discussion

During the research, two different polymers were analyzed. HDPE and LDPE are both polymers synthesized from the same monomer, ethylene, but they exhibit different properties due to variations in the degree of branching. In Table 1, the structural parameters of the materials used in the studies are presented. The degree of crystallinity was calculated using the specific heat of fusion value for perfectly crystalline polyethylene, which is 293 J/g [64]. The different architectures of the macromolecules in LDPE and HDPE resulted in materials with significantly different degrees of crystallinity, amounting to 39% and 68%, respectively. Using the crystalline volume fraction (X_c (vol)) and the value of the long period (LP), the thickness of lamellar crystals and amorphous layers were also determined (Table 1). The thickness of crystals amounted to 4.2 nm and 13.4 nm for LDPE and HDPE, respectively. Meanwhile, the thickness of the amorphous layers was practically constant and was about 8 nm regardless of the type of polyethylene.

Table 1. Selected structural parameters of HDPE and LDPE.

	Crystalline Mass Fraction ^a X_c (w)	Crystalline Volume Fraction ^b X_c (vol)	Melting Temperature [°C] ^a	Long Period (LP) [nm] ^c	Thickness of Crystals (l_c) [nm] ^d	Thickness of Amorphous Layers (l_a) [nm] _d
HDPE	0.68	0.64	132.4	20.9	13.4	7.5
LDPE	0.39	0.35	109.9	12.1	4.2	7.9

^a from DSC; ^b based on the crystalline mass fraction with use of densities of crystalline and amorphous components: $d_c = 1.003 \text{ g/cm}^3$, $d_a = 0.850 \text{ g/cm}^3$ [65]; ^c from SAXS; ^d from the value of long period and crystalline volume fraction.

According to their different morphologies, HDPE and LDPE are characterized by different mechanical properties. In Figure 2, the mechanical curves of both materials are

presented. HDPE displayed a typical shear-yielding deformation with a microneck formation process. The macroscopic yield point was observed at a strain value of 20%, which corresponds to a LS within the range of 0.12 to 0.15. Additionally, in our previous work the mechanical curve was matched with SAXS patterns registered for different local strains [49]. Cavitation was observed in SAXS patterns by the appearance of a characteristic scattering signal within an LS range of 0.12–0.15 [49]. PALS analysis, conducted in the LS range 0–0.25, revealed that the mean ortho-positronium lifetime (τ_3), corresponding to the average size of the free-volume pores in the amorphous regions, decreased in comparison with the undeformed material, even after the initiation of cavitation pores. This phenomenon was induced by the highly anisotropic, ellipsoidal shape of cavities, with the aspect ratio amounting to approximately 45. As a result, only the shortest axis of the pores was detectable using the PALS technique. It was also proven that the cavitation phenomenon was responsible for the increase in the dispersion of the ortho-positronium lifetime (σ_3). Additionally, no changes in the mean positron lifetime (τ_2) and a decrease in its dispersion (σ_2) were observed. These effects were caused by mutually compensating changes of interplanar spacing within the crystalline component and by the relative displacement (slips) of crystalline blocks within individual lamellae, respectively. All details regarding this research (experimental data, discussion, conclusions) are included in a previous report [49].

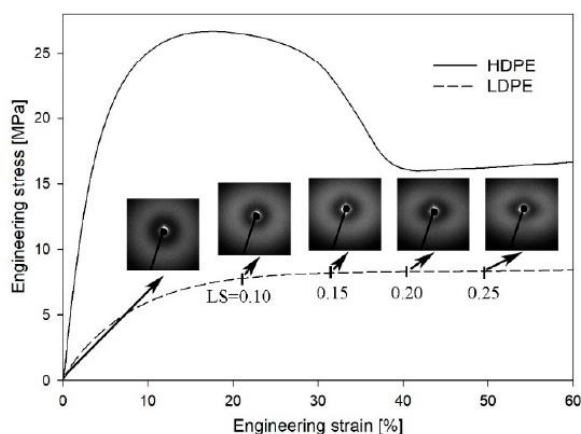


Figure 2. Engineering strain–engineering stress curves for HDPE and LDPE (temperature of 20 °C, strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Evolution of SAXS pattern for LDPE with the increase in the local strain value (LS). Direction of deformation: vertical.

The deformation of LDPE occurs in a slightly different way than the deformation of HDPE; it occurs homogeneously within gauge length, without a microneck-formation process (Figure 2). A macroscopic yield point was observed at a strain value of 30%, which corresponds to a LS of 0.15. It is well known that LDPE, under standard deformation conditions ($3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 20 °C), does not cavitate [66]. This effect results from the low plastic resistance of highly defective and thin LDPE crystals [67]. To confirm this, SAXS patterns were collected for selected LS values (Figure 2). No characteristic scattering signals were observed close to the beam stop, clearly confirming that within the range of LS values 0–0.25 the analyzed LDPE did not cavitate. The lack of cavitation process during uniaxial stretching of LDPE was also clearly visualized with the use of volume strain measurements. Figure 3 shows no changes in the volume strain, which proves that the deformation proceeds in a non-cavitating manner.

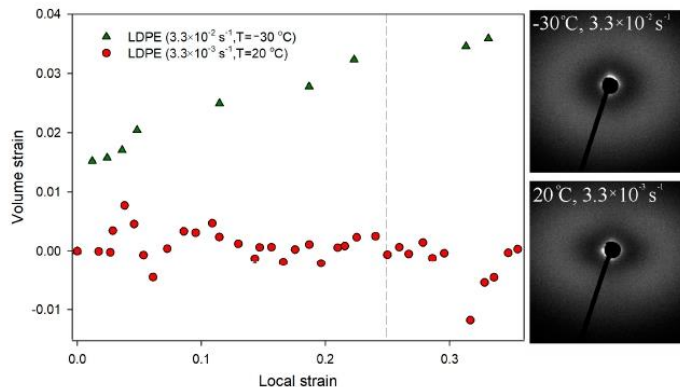


Figure 3. Dependence between volume strain and local strains for analyzed low-density polyethylene. The SAXS patterns for samples deformed to the local strains of 0.25 at $-30\text{ °C}/3.3 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ and at $20\text{ °C}/3.3 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$. Direction of deformation: vertical.

It is also worth mentioning that the deformation of low-density polyethylene has never been previously analyzed using the PALS technique. Therefore, prior to analysis of the influence of strain rate and temperature on the deformation behavior of LDPE, PALS analysis was performed on this material that was deformed under standard deformation conditions (strain rate of $3.3 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ /temperature of 20 °C) within the range of LS values 0–0.25. In Figure 4, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) and its dispersion (σ_3) as a function of LS values are presented. Additionally, for a better visualization of PALS data, the size distributions of free-volume pores for deformed samples, both as collected and after subtracting the distribution for undeformed LDPE, are shown (Figure 4c,d)

As depicted in Figure 4, both the mean ortho-positronium lifetime (τ_3 , 2.521 ns) and the dispersion of the ortho-positronium lifetime (σ_3 , 0.682 ns) for undeformed low-density polyethylene were noticeably higher compared to the high density polyethylene analyzed in our previous study: 2.384 ns and 0.499 ns, respectively [49]. This meant that both the average size of the free-volume pores of the amorphous phase and their size distribution were clearly larger in LDPE. This effect was probably induced by a lower molecular-packing density within the amorphous regions, resulting from the higher density of branching in low-density polyethylene. During stretching, the value of τ_3 initially increased gradually up to the yield point (LS = 0.15), then it decreased slightly for a LS of 0.25 but remained close to the value observed in the undeformed sample. Thus, within the studied range of strains, the average size of the free-volume pores in the amorphous phase was generally higher than that in the undeformed sample. Analogous conclusions can be drawn from the evolution of size-distribution profiles, which generally shift towards higher values (Figure 4c).

On the other hand, as mentioned above, in the case of the previously analyzed HDPE, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) was decreased compared to undeformed HDPE [49]. This difference can be correlated with the different mechanical response of the amorphous regions of these polyethylenes. It is well known that, in the case of lamellar crystals oriented parallel to the deformation direction, the amorphous component located between them undergoes compression, resulting in a decrease in the mean size of free-volume pores (decrease in τ_3). Meanwhile, the amorphous component located between the lamellae oriented perpendicular to the deformation direction undergoes stretching as a result of the lamellae-separation process, which is manifested by an increase in the mean size of free-volume pores (increase in τ_3). In the case of HDPE at a LS of 0.15, the change in thickness of amorphous regions between lamellae oriented parallel and perpendicular to the deformation directions was -4.8% and 17.5% , respectively [49]. In the case of LDPE at a LS of 0.15, the change in thickness of the amorphous regions between lamellae oriented

parallel and perpendicular to the deformation directions, estimated based on the initial thickness of the amorphous regions (Table 1) and observed changes in LP (Figure S9), was -10.1% and 31.8% , respectively. The relative increase in the content of interlamellar spaces during the deformation of LDPE was therefore clearly higher than in HDPE. This would explain the observed differences in the values of τ_3 in a function of LS between LDPE and HDPE. It is worth mentioning that the observed differences in the deformability of amorphous regions of LDPE and HDPE can be attributed to the differences in the stiffness of this component. Recently, we demonstrated that the elastic modulus of the amorphous regions of LDPE is significantly lower than that in HDPE: ≈ 4 MPa and ≈ 40 MPa, respectively [12,13].

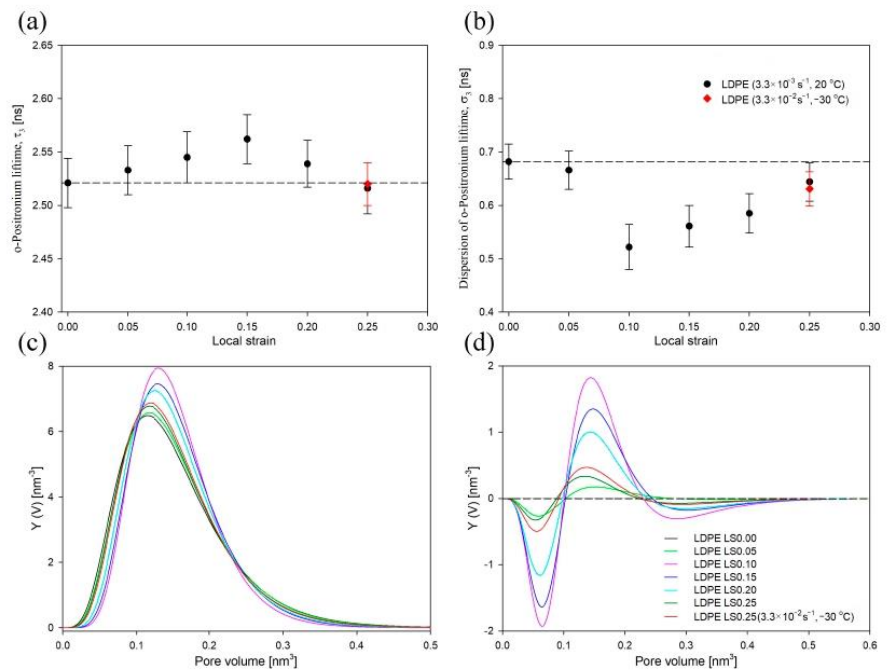


Figure 4. Mean ortho-positronium lifetime (τ_3) (a) and dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3) (b) for low-density polyethylene as a function of LS. The dashed lines represent the value for the undeformed sample. Normalized size distributions of free-volume pores of the amorphous phase of non-deformed LDPE and of samples deformed to selected local strains: as collected (c) and after subtraction of the distribution for the non-deformed sample (d). Deformation conditions were as follows: strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ /temperature of 20°C and strain rate of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ /temperature of -30°C .

The dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3 , Figure 4b) reached a minimum at a local strain of 0.1, then gradually increased for higher LS values. This effect was mainly caused by a significant reduction in the content of free volume pores of the smallest and, to some extent, the largest sizes (Figure 4c,d). It is worth mentioning that a significant increase in the value of σ_3 for HDPE (compared to the undeformed sample) was an indicator of the cavitation phenomenon [49]. In the case of LDPE at a LS of 0.25, this parameter remained below the value characteristic for the undeformed sample, which is consistent with the above conclusions that this polymer does not cavitate.

3.1. Strain Rate

When the same polymer is stretched under different conditions, the engineering/true strain–engineering/true stress curves change shape. In the case of HDPE deformed at different strain rates (Figure 5), the value of engineering or true stress increased with an increasing deformation rate. This trend was visible in the early stages of the deformation process, but the difference in stress values became particularly significant near the yield point. The yield stress for the drawing rate of $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ was 22.5 MPa (yield-stress values in this study were determined from the true stress–true strain curves), for the drawing rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ was 29.2 MPa, and for the drawing rate of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ was 30.5 MPa. A similar influence of strain rate on yield stress has been observed by others [68].

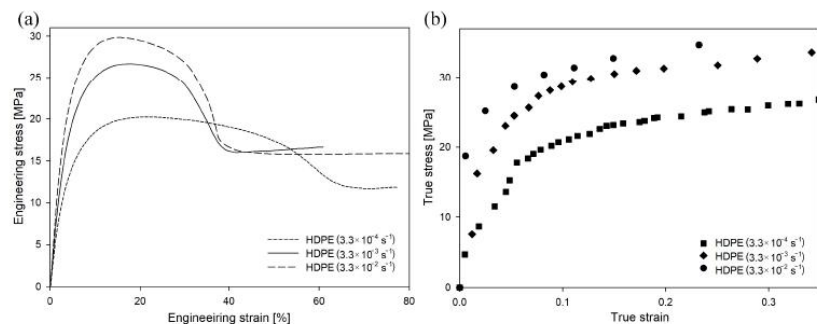


Figure 5. Engineering strain–engineering stress (a) and true strain–true stress (b) curves of HDPE as a function of strain rate at a constant temperature of 20 °C.

It is well known that the strain rate influences the intensity of the cavitation phenomenon [43,69,70]. As shown in Figure 6, HDPE drawn with a strain rate of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ showed the highest increase in volume strain values since the very beginning of the deformation process. At a LS of 0.25, the volume strain was approximately five times higher than that of the sample deformed with a strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. A measurable difference between samples deformed at strain rates of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ and $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ appeared around the LS value of 0.13. This LS value was estimated in our previous work as the deformation stage at which the cavitation phenomenon was initiated (for a strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) [49]. In the case of HDPE stretched at the lowest strain rate ($3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$), no increase in volume strain was observed, which clearly indicates a complete inhibition of cavitation. SAXS patterns collected for samples deformed to a LS of 0.25 confirmed the influence of strain rate on the intensity of the cavitation process described above (Figure 6).

In Figure 7a,b, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) and its dispersion (σ_3) for undeformed HDPE and samples deformed to the LS of 0.25 with different strain rates were presented, respectively. Additionally, for a better visualization of PALS data, the size distributions of free-volume pores for deformed samples, both as collected and after subtracting the distribution for undeformed HDPE, are presented (Figure 7c,d).

As shown in Figure 7a, τ_3 decreased gradually as the strain rate increased. This meant that the average size of the free-volume pores of the amorphous phase also decreased. Considering the observed increase in cavitation intensity with a higher strain rate (Figure 6), this effect was rather surprising. One would expect the opposite trend. However, this phenomenon can be explained by considering the initial highly anisotropic/ellipsoidal shape of the cavities. As mentioned above and detailed in our previous studies [49,52], only the shortest axis of the cavities is detectable using the PALS technique. It should be considered that the initial thickness of the amorphous layers in all analyzed systems was identical. It is also known that the thickness of the amorphous layer naturally limits the size of the cavitation pores along the short axis. Therefore, with an increase in the strain rate/cavitation intensity, the number or aspect ratio of cavitation pores can primarily

increase, whereas the short pore axis will not change significantly. Consequently, only a slight increase in the content of large-sized cavities (range of pore volume of 0.2–0.4 nm³, Figure 7c,d) with an increase in the strain rate/cavitation intensity was observed. At the same time, with the increase in strain rate, a clear increase in the content of pores with the smallest sizes was observed (range of pore volume of 0–0.1 nm³, Figure 7c,d). This process most likely takes place between the lamellar crystals whose deformation is accompanied by compression of the amorphous layers. This, in turn, ultimately led to a decrease in the τ_3 value, as depicted in Figure 7a. With an increase in the strain rate/cavitation intensity, the dispersion of the mean ortho-positronium lifetime also increased (Figure 7b). The highest increase in σ_3 value was observed for sample deformed with the highest strain rate/cavitation intensity.

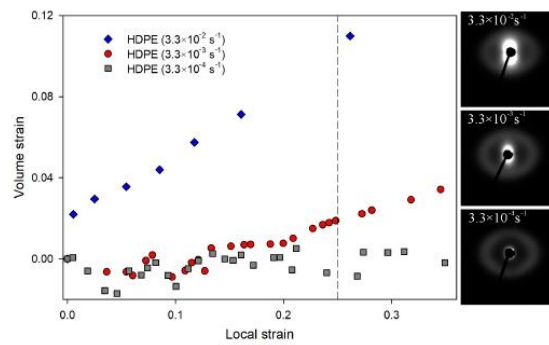


Figure 6. Dependence between volume strain and LS for HDPE as a function of strain rates, and the SAXS patterns for samples deformed to the LS of 0.25. Direction of deformation: vertical.

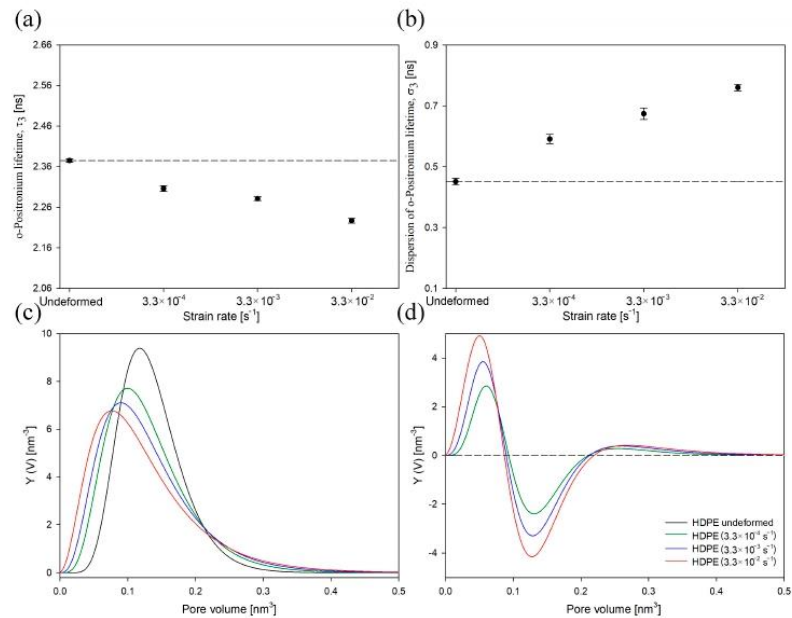


Figure 7. Mean ortho-positronium lifetime (τ_3) (a) and dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3) (b) for HDPE at a local strain of 0.25 as a function of strain rate. The dashed lines represent the value for undeformed samples. Normalized size distributions of free-volume pores in the amorphous phase of non-deformed HDPE and samples deformed with different strain rate values at a LS of 0.25: as collected (c) and after subtraction of the distribution for the non-deformed sample (d).

In the case of LDPE deformed at different strain rates (as shown in Figure 8), the value of engineering stress also increased with an increasing deformation rate. However, the changes in yield stress were lower than those in HDPE. The yield stress for the drawing rate of $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ was 7.6 MPa, for the drawing rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ was 9.4 MPa, and for the drawing rate of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ was 10.1 MPa.

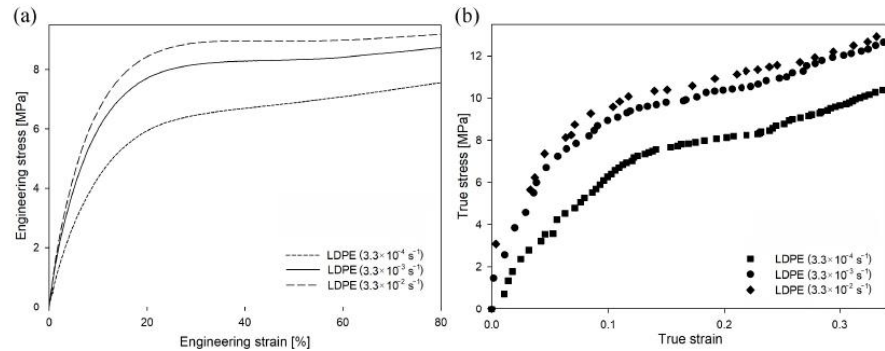


Figure 8. Engineering strain–engineering stress (a) and true strain–true stress (b) curves of LDPE as a function of strain rate at a constant temperature of 20 °C.

In the case of HDPE, the stress at the yield point had to exceed 22–29 MPa before the cavitation process could be initiated (Figures 5 and 6). Assuming that the susceptibility of the amorphous phase of LDPE and HDPE to a loss of consistency and to the formation of cavities during deformation is similar, in order to observe cavitation during deformation of LDPE, an analogous stress at the yield point should be obtained. Meanwhile, for LDPE, even when the highest strain rate was used, the yield-stress value was relatively low. Therefore, it was expected that no cavitation pores would develop during the deformation of LDPE under the given deformation conditions. Instead, plastic deformation of the crystals would be initiated before the stress exceeded the critical mechanical resistance of amorphous regions. The volume strain measurements presented in Figure S10 confirmed this hypothesis. Within the analyzed range of strain rates, an increase in volume strain as a function of LS was not observed, so the LDPE samples deformed without cavitation. PALS analysis (not presented here) did not reveal significant differences in the structural responses of LDPE samples (compared to HDPE samples) deformed in the analyzed range of strain rates.

3.2. Temperature

Changes in the temperature of the deformation process had a significant impact on the tensile behavior of the analyzed polymers. In the case of HDPE (Figure 9), decreasing the temperature to -30 °C resulted in an increase in stress value from the very beginning of the process and the appearance of the yield point at a lower strain value compared to standard strain conditions. Consequently, it was impossible to prepare a homogeneously deformed sample with a LS of 0.25, as was the case with the other samples. PALS measurements were therefore performed for samples deformed at -30 °C to a maximum local strain value of 0.17. On the contrary, increasing the deformation temperature to 70 °C resulted in a decrease in stress values across the range of studied strains and practically suppressed the micronecking process typically observed in the curves of HDPE deformed at temperatures of -30 °C and 20 °C (Figure 9). The yield stress for the temperature of -30 °C was 49.0 MPa, for the temperature of 20 °C was 29.2 MPa, and for the temperature of 70 °C was 11.5 MPa. Similar influences of temperature on yield stress have been observed by others [23,71,72].

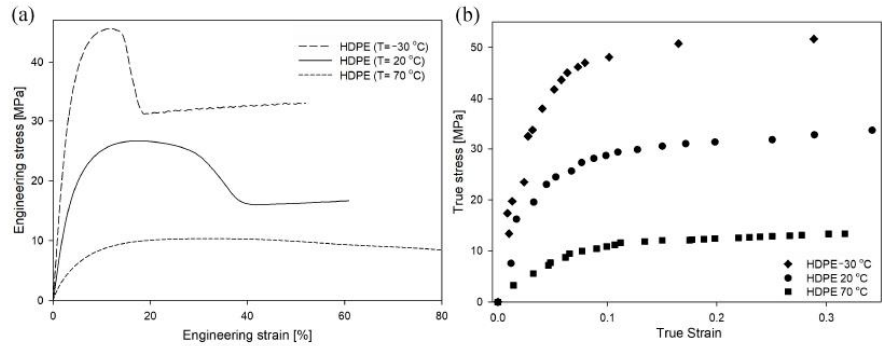


Figure 9. Engineering strain–engineering stress (a) and true strain–true stress (b) curves of HDPE as a function of temperature, at a constant strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

It has been shown in the literature that temperature influences the intensity of the cavitation phenomenon [38,72]. The analysis of the volume strain of HDPE, the results of which are presented in Figure 10, clearly shows that the volume strain depends on the temperature. The greatest increase in the value of volume strains was observed in HDPE drawn at the lowest temperature tested, i.e., $-30 \text{ }^\circ\text{C}$. At a LS of 0.17, the increase in volume of this sample was 5%. At this stage of deformation, at higher temperatures no change in volume strain was observed. At a LS of 0.25, the volume strain was approximately three times higher than that of the sample deformed at $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Meanwhile, in the HDPE sample stretched at the highest temperature ($70 \text{ }^\circ\text{C}$), no increase in volume strain was observed across the range of studied strains, indicating complete suppression of cavitation. SAXS patterns collected for samples deformed to local strains of 0.17 and 0.25 confirmed the influence of temperature on the formation of the cavities discussed above (Figure 10).

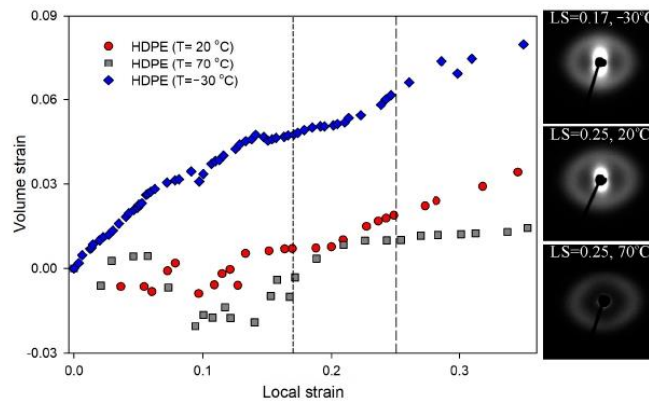


Figure 10. Dependence between volume strain and local strains for HDPE as a function of temperature. The SAXS patterns for samples deformed to a LS of 0.17 ($-30 \text{ }^\circ\text{C}$) and 0.25 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$ and $70 \text{ }^\circ\text{C}$). Direction of deformation: vertical.

In Figure 11a,b, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) and its dispersion (σ_3) for undeformed HDPE and samples deformed at different temperatures were presented. The PALS results for selected local-strain values are presented (0.17 and 0.25). The size distributions of free-volume pores for deformed samples, both as collected and after subtracting the distribution for undeformed HDPE, are also shown (Figure 11c,d).

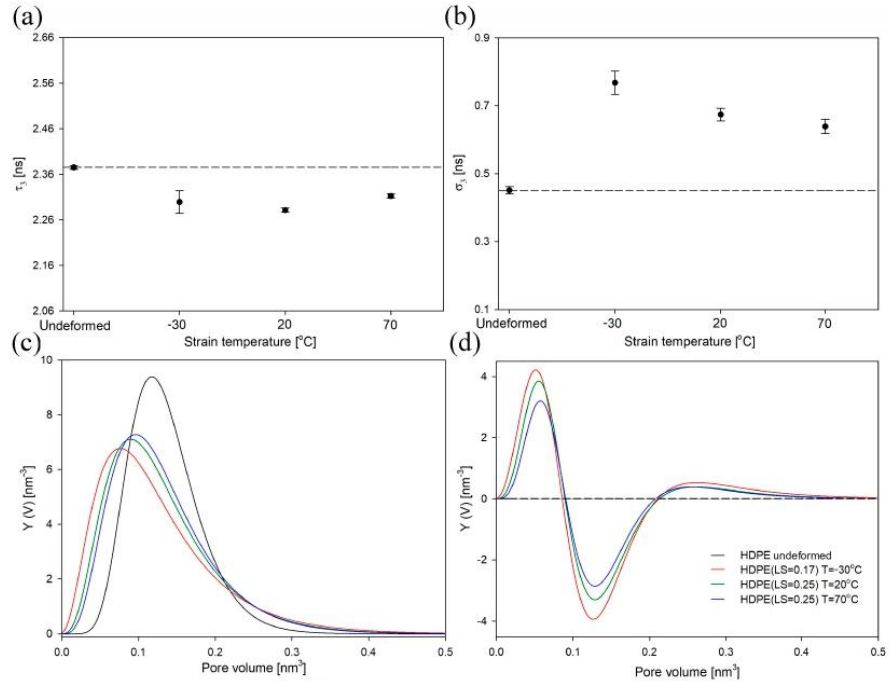


Figure 11. Mean ortho-positronium lifetime (τ_3) (a) and dispersion of ortho-positronium lifetime (σ_3) (b) for HDPE at a LS of 0.17 (-30 °C) and a LS of 0.25 (20 °C and 70 °C). The dashed lines represent the value for undeformed samples. Normalized size distributions of free-volume pores of the amorphous phase of non-deformed HDPE and samples deformed at different temperature values: as collected (c) and after subtraction of the distribution for the non-deformed sample (d).

The sample deformed at 70 °C exhibited the lowest changes in τ_3 and σ_3 values compared to the undeformed material (Figure 11a,b). It can therefore be assumed that the changes in the nanostructure of the amorphous phase at the free-volume level, including the mean size of free-volume pores and their size distribution, were the smallest. The greatest changes in the structure of the material after lowering the deformation temperature were observed in the size distribution of free-volume pores. This effect was mainly caused by a significant increase in the content of free volumes pores, particularly those of the smallest sizes and, to some extent, the largest sizes (Figure 11c,d). Similar effect was observed in HDPE after increasing the strain rate (Figure 7c,d). An insignificant increase in the content of large-sized cavities (in the range of pore volume of 0.2–0.4 nm³, as shown in Figure 11c,d) in the samples deformed at a lower temperature (which exhibited a higher intensity of cavitation, Figure 11) was explained earlier and is attributed to the initial highly anisotropic/ellipsoidal shape of cavities. The annihilation of the o-Ps along the longer axis of the cavities was highly unlikely, and this component was not present in the PAL spectrum. At the same time, the shorter axis of the cavities was naturally limited by the thickness of the amorphous layers; hence, despite a clear increase in cavitation intensity with a decrease in the deformation temperature, the rise in the content of large-sized cavities detectable by PALS was relatively low.

The mechanical curves for LDPE deformed at different temperatures are presented in Figure 12. The yield stress for the temperature of -30 °C was 25.0 MPa, for the temperature of 20 °C was 9.4 MPa, and for the temperature of 70 °C was 3.3 MPa. In the case of the sample deformed at -30 °C, the engineering curve clearly showed the micronecking phenomenon, previously exclusively observed in HDPE samples. It is also worth mentioning that the yield stress for this deformation condition was only slightly below the yield stress

of the cavitating HDPE sample (Figure 5 or Figure 9). It could therefore be expected that the deformation of the LDPE sample at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ would be accompanied by the phenomenon of cavitation. However, the volume strain measurements presented in Figure S11 did not confirm this hypothesis. Across the analyzed range of deformations, there was no increase in volume strain as a function of local strain, regardless of the deformation temperature. Therefore, the LDPE samples deformed within the analyzed range of temperatures/LSs without experiencing cavitation. The measurements with the use of PALS technique (not presented here) did not reveal significant differences in the structural changes of LDPE samples (in comparison to HDPE) deformed in the analyzed range of temperatures [49].

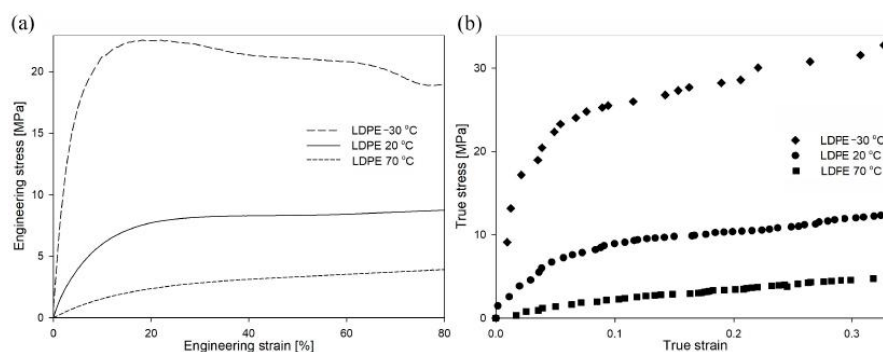


Figure 12. Engineering strain–engineering stress (a) and true strain–true stress (b) curves of LDPE as a function of temperature, at a constant strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

In order to further “intensify” the mechanical response of LDPE, a deformation process was carried out at a temperature of $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, increasing additionally the strain rate to $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$. The mechanical curves for LDPE deformed at those conditions are presented in Figure 13. After the increase in strain rate, the process of deformation localization (microneck formation) observed in the engineering strain–engineering stress curve become even more distinguishable. In Figure 3 volume strain measurements for this LDPE sample are presented. With the increase in LS, a gradual increase in volume strain was observed from the earliest stages of the deformation process. At a LS of 0.25, the increase in sample volume was 3%. Such an effect usually indicates the formation of cavitation pores in the material. However, SAXS measurements did not confirm that cavitation was responsible for the observed increase in sample volume. No characteristic scattering from cavitation pores was observed in the SAXS pattern (Figure 3). This aspect will require further analysis.

It is worth mentioning that with the increase in the strain rate, the yield stress increased from 25 MPa to 29.1 MPa. Therefore, for the LDPE sample deformed at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a strain rate of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, the yield stress corresponded to that recorded for the cavitating HDPE deformed at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Meanwhile, as mentioned above, the LDPE sample did not cavitate. Therefore, the susceptibility of the amorphous phase of LDPE to lose its consistency and the formation of cavities is lower than in the case of amorphous component of HDPE. This can be correlated to the higher content of branches in LDPE, which ensures higher cohesion of the amorphous component.

In Figure 4a,b, the mean ortho-positronium lifetime (τ_3) and its dispersion (σ_3) for LDPE sample deformed at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a strain rate of $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ for LS of 0.25 are presented, respectively (marked in red). Additionally, the size distribution of free-volume pores is shown (Figure 4c,d, red curve). Both τ_3 and σ_3 values were similar to the values recorded for the LDPE sample deformed at $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a strain rate of $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Also, the size distribution profiles were very similar. Consequently, at a LS of 0.25, the nanostructure of the amorphous component of LDPE, including the mean size of free-volume pores and their size distribution, was similar regardless of the deformation conditions. It can therefore be concluded that the deformation conditions have limited

influence on the evolution of structural changes in the amorphous component of LDPE under the range of strains studied.

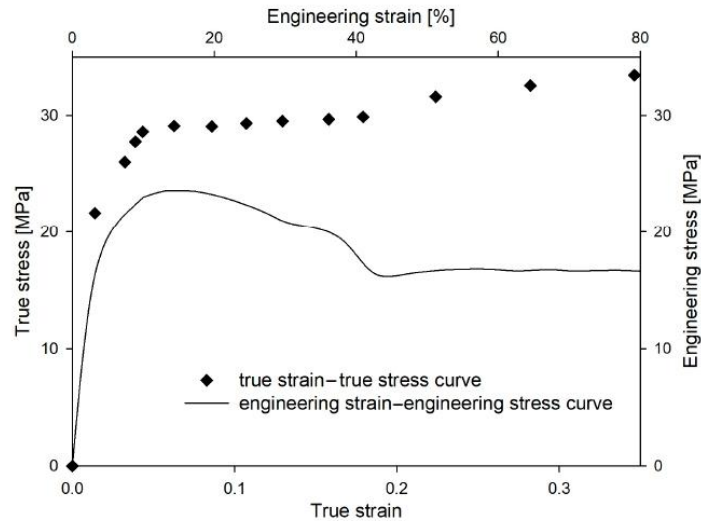


Figure 13. Engineering strain–engineering stress and true strain–true stress curves of LDPE deformed at $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ with a strain rate of $3.3 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$.

4. Conclusions

HDPE and LDPE samples, solidified under the same conditions, were characterized by different nanostructure of amorphous regions. Both the mean ortho-positronium lifetime and the dispersion of ortho-positronium lifetime, corresponding to the average size and size distribution of the free-volume pores of the amorphous component, respectively, were noticeably higher in LDPE than in HDPE. This effect was induced by a lower and less uniform molecular packing within the amorphous regions, which resulted from the higher density of branching in low-density polyethylene.

During the deformation of LDPE, an increase in the τ_3 value was observed under local strains within 0–0.25 compared to an undeformed sample. This effect was mainly stimulated by a significant increase in the interlamellar distances between lamellae oriented perpendicular to the deformation directions (31.8%), in contrast to a mere decrease (10.1%) in the interlamellar distances between lamellae oriented parallel to the deformation directions. No significant effect of temperature or strain rate on the τ_3 value was observed during LDPE deformation.

Within the range of strains studied, the σ_3 value of LDPE, and thus the size distribution of the free-volume pores within the amorphous component, generally remained below the value observed for the undeformed sample. This effect was mainly caused by a considerable reduction in the content of the smallest and, to some extent, the largest pores of free volumes. Consequently, the dimensions of free-volume pores became more uniform. No significant effect of temperature and strain rate on the σ_3 value was observed during LDPE deformation.

A significant impact of the deformation condition on the evolution of the amorphous-phase nanostructure was observed in the case of HDPE. With an increase in the strain rate or a decrease in temperature, the cavitation phenomenon was intensified in HDPE. Meanwhile, a decrease in mean ortho-positronium lifetime was observed. This effect was mainly caused by a significant increase in the content of the smallest and, to some extent, the largest pores of free volumes. An insignificant increase in the content of large-sized pores (which were indeed cavities) in the samples deformed at a lower temperature or higher strain rate was attributed to the initial shape of the cavities. The annihilation of the

o-Ps along the longer axis of the anisotropic/ellipsoidal cavities was highly unlikely. The input of this dimension into the PAL spectrum was therefore limited. At the same time, the increase in the dimension of the shorter axis of the cavities was limited by the thickness of amorphous layers; hence, the increase in the content of large-sized pores/cavities detectable by PALS was relatively low.

With an increase in the strain rate or a decrease in temperature, the dispersion of the mean ortho-positronium lifetime increased during the deformation of HDPE. The highest increase in the σ_3 value was observed in the sample deformed at the highest strain rate or at the lowest temperature, and this effect was directly correlated with the initiation or intensification of the cavitation phenomenon.

The yield stress of the LDPE sample deformed at lowered temperature and increased strain rate was consistent with cavitating HDPE, but the LDPE sample did not cavitate. This meant that the susceptibility of the amorphous regions of LDPE to the formation of cavities is lower than that for the amorphous component of HDPE. This, in turn, can be correlated to the higher content of branches in LDPE, which ensures higher cohesion of the amorphous component.

Supplementary Materials: The following supporting information can be downloaded at: <https://www.mdpi.com/article/10.3390/polym16030420/s1>. Figure S1: Visualization of measurement of LS recorded with use of sample fixed in tensile testing machine (a) and sample before stretching and after deformation fixed in the frame with specified torque (b). Figure S2: Values of local strain (LS) for HDPE samples mounted in frames with different torques for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 20°C . Figure S3: Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torques for strain rate $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 20°C . Figure S4: Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torques for strain rate $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at 20°C . Figure S5: Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torques for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at -30°C . Figure S6: Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torques for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 70°C . Figure S7: Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torques for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at 20°C . Figure S8: Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torques for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at -30°C . Figure S9: Long periods for LDPE determined from SAXS patterns as a function of local strain and orientation of lamellar crystals. Figure S10: Dependence between volume strain and local strains for LDPE as a function of strain rates. Figure S11: Dependence between volume strain and local strains for LDPE as a function of temperature.

Author Contributions: Conceptualization, A.R.; methodology, C.M., M.S. and A.R.; investigation, C.M., M.S., S.K., R.I. and A.R.; writing—original draft preparation, A.R.; writing—review and editing, C.M., M.S., S.K., R.I. and A.R.; supervision, M.S. and A.R.; funding acquisition, A.R. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The project was financed using funds of the National Science Centre on the basis of the decisions number DEC-2018/30/E/ST8/00364.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The authors confirm that the data supporting the findings of this study are available within the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

1. Lamri, A.; Shirinbayan, M.; Pereira, M.; Truffault, L.; Fitoussi, J.; Lamouri, S.; Bakir, F.; Tcharkhtchi, A. Effects of strain rate and temperature on the mechanical behavior of high-density polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, *137*, 48778. [CrossRef]
2. Viebke, J.; Elble, E.; Gedde, U.W. Degradation of polyolefin pipes in hot water applications: Simulation of the degradation process. *Polym. Eng. Sci.* **1996**, *36*, 458–466. [CrossRef]
3. Gedde, U.W.; Viebke, J.; Leijström, H.; Ifwarson, M. Long-term properties of hot-water polyolefin pipes—A review. *Polym. Eng. Sci.* **1994**, *34*, 1773–1787. [CrossRef]

4. Annunziata, L.; Albulnia, A.R.; Venditto, V.; Mensitieri, G.; Guerra, G. Polymer/Gas Clathrates for Gas Storage and Controlled Release. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9166–9170. [[CrossRef](#)]
5. Ščetar, M.; Kurek, M.; Režek Jambrak, A.; Debeaufort, F.; Galić, K. Influence of high power ultrasound on physical-chemical properties of polypropylene films aimed for food packaging: Barrier and contact angle features. *Polym. Int.* **2017**, *66*, 1572–1578. [[CrossRef](#)]
6. Johnsen, J.; Grytten, F.; Hopperstad, O.S.; Clausen, A.H. Influence of strain rate and temperature on the mechanical behaviour of rubber-modified polypropylene and cross-linked polyethylene. *Mech. Mater.* **2017**, *114*, 40–56. [[CrossRef](#)]
7. Lu, Y.; Men, Y. Cavitation-Induced Stress Whitening in Semi-Crystalline Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2018**, *303*, 1800203. [[CrossRef](#)]
8. Safandowska, M.; Makarewicz, C.; Rozanski, A.; Idczak, R. Barrier Properties of Semicrystalline Poly lactide: The Role of the Density of the Amorphous Regions. *Macromolecules* **2022**, *55*, 10077–10089. [[CrossRef](#)]
9. Safandowska, M.; Makarewicz, C.; Rozanski, A.; Idczak, R. Diminishment the gas permeability of polyethylene by “densification” of the amorphous regions. *Sci. Rep.* **2023**, *13*, 19838. [[CrossRef](#)]
10. Safandowska, M.; Rozanski, A.; Galeski, A. Plasticization of Poly lactide after Solidification: An Effectiveness and Utilization for Correct Interpretation of Thermal Properties. *Polymers* **2020**, *12*, 561. [[CrossRef](#)]
11. Strobl, G.R. *The Physics of Polymers*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 1996; ISBN 9783540252788.
12. Polinska, M.; Rozanski, A.; Kozanecki, M.; Galeski, A. Elastic modulus of the amorphous phase confined between lamellae: The role of crystalline component. *Polymer* **2023**, *269*, 125753. [[CrossRef](#)]
13. Polińska, M.; Rozanski, A.; Galeski, A.; Bojda, J. The Modulus of the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers. *Macromolecules* **2021**, *54*, 9113–9123. [[CrossRef](#)]
14. Bartczak, Z.; Argon, A.S.; Cohen, R.E. Deformation mechanisms and plastic resistance in single-crystal-textured high-density polyethylene. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5036–5053. [[CrossRef](#)]
15. Tagawa, T.; Ogura, K. Piled-lamellae structure in polyethylene film and its deformation. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1980**, *18*, 971–979. [[CrossRef](#)]
16. Petermann, J.; Schultz, J.M. Lamellar separation during the deformation of high-density polyethylene. *J. Mater. Sci.* **1978**, *13*, 50–54. [[CrossRef](#)]
17. Pope, D.P.; Keller, A. Deformation of oriented polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1975**, *13*, 533–566. [[CrossRef](#)]
18. Peterson, J.M. Peierls Stress for Screw Dislocations in Polyethylene. *J. Appl. Phys.* **1968**, *39*, 4920–4928. [[CrossRef](#)]
19. Peterson, J.M. Thermal Initiation of Screw Dislocations in Polymer Crystal Platelets. *J. Appl. Phys.* **1966**, *37*, 4047–4050. [[CrossRef](#)]
20. Shadrake, L.G.; Guiu, F. Dislocations in polyethylene crystals: Line energies and deformation modes. *Philos. Mag.* **1976**, *34*, 565–581. [[CrossRef](#)]
21. Pawlak, A.; Galeski, A.; Rozanski, A. Cavitation during deformation of semicrystalline polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 921–958. [[CrossRef](#)]
22. Galeski, A. Strength and toughness of crystalline polymer systems. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1643–1699. [[CrossRef](#)]
23. Gent, A.N.; Madan, S. Plastic yielding of partially crystalline polymers. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1989**, *27*, 1529–1542. [[CrossRef](#)]
24. Popli, R.; Mandelkern, L. Influence of structural and morphological factors on the mechanical properties of the polyethylenes. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1987**, *25*, 441–483. [[CrossRef](#)]
25. Flory, P.J.; Yoon, D.Y. Molecular morphology in semicrystalline polymers. *Nature* **1978**, *272*, 226–229. [[CrossRef](#)]
26. Farge, L.; André, S.; Meneau, F.; Dillet, J.; Cunat, C. A Common Multiscale Feature of the Deformation Mechanisms of a Semicrystalline Polymer. *Macromolecules* **2013**, *46*, 9659–9668. [[CrossRef](#)]
27. Chang, B.; Schneider, K.; Vogel, R.; Heinrich, G. Influence of nucleating agent self-assembly on structural evolution of isotactic polypropylene during uniaxial stretching. *Polymer* **2018**, *138*, 329–342. [[CrossRef](#)]
28. Bai, H.; Luo, F.; Zhou, T.; Deng, H.; Wang, K.; Fu, Q. New insight on the annealing induced microstructural changes and their roles in the toughening of β -form polypropylene. *Polymer* **2011**, *52*, 2351–2360. [[CrossRef](#)]
29. Offord, G.T.; Armstrong, S.R.; Freeman, B.D.; Baer, E.; Hiltner, A.; Swinnea, J.S.; Paul, D.R. Porosity enhancement in β nucleated isotactic polypropylene stretched films by thermal annealing. *Polymer* **2013**, *54*, 2577–2589. [[CrossRef](#)]
30. Lv, R.; Xu, W.; Na, B.; Zhang, Q.; Fu, Q. Large tensile deformation behavior of oriented high-density polyethylene: A correlation between cavitation and lamellar fragmentation. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2008**, *46*, 1202–1206. [[CrossRef](#)]
31. Pawlak, A. Cavitation during tensile deformation of isothermally crystallized polypropylene and high-density polyethylene. *Colloid Polym. Sci.* **2012**, *291*, 773–787. [[CrossRef](#)]
32. Butler, M.F.; Donald, A.M.; Ryan, A.J. Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation—II. Cold drawing of linear polyethylene. *Polymer* **1998**, *39*, 39–52. [[CrossRef](#)]
33. Pawlak, A.; Krajenta, J.; Galeski, A. Cavitation phenomenon and mechanical properties of partially disentangled polypropylene. *Polymer* **2018**, *151*, 15–26. [[CrossRef](#)]
34. Humbert, S.; Lame, O.; Chenal, J.M.; Rochas, C.; Vigier, G. New Insight on Initiation of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-Situ SAXS Measurements. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7212–7221. [[CrossRef](#)]
35. Rozanski, A.; Galeski, A. Controlling Cavitation of Semicrystalline Polymers during Tensile Drawing. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7273–7287. [[CrossRef](#)]

36. Rozanski, A.; Galeski, A.; Debowska, M. Initiation of Cavitation of Polypropylene during Tensile Drawing. *Macromolecules* **2010**, *44*, 20–28. [[CrossRef](#)]
37. Rozanski, A.; Galeski, A. Modification of amorphous phase of semicrystalline polymers. *Polimery* **2012**, *57*, 433–440. [[CrossRef](#)]
38. Xiong, B.; Lame, O.; Chenal, J.-M.; Rochas, C.; Seguela, R.; Vigier, G. Temperature-Microstructure Mapping of the Initiation of the Plastic Deformation Processes in Polyethylene via In Situ WAXS and SAXS. *Macromolecules* **2015**, *48*, 5267–5275. [[CrossRef](#)]
39. Enikolopian, N.S.; Akopian, E.L.; Styrikovitch, N.M.; Ketchekian, A.S.; Nikolskii, V.C. Effect of molecular weight distribution and structure of LDPE on its deformation behavior in a high-temperature region. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1987**, *25*, 1203–1217. [[CrossRef](#)]
40. Merah, N.; Saghir, F.; Khan, Z.; Bazoune, A. Effect of temperature on tensile properties of HDPE pipe material. *Plast. Rubber Compos.* **2006**, *35*, 226–230. [[CrossRef](#)]
41. Krajenta, A.; Rozanski, A. The influence of cavitation phenomenon on selected properties and mechanisms activated during tensile deformation of polypropylene. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2016**, *54*, 1853–1868. [[CrossRef](#)]
42. Pawlak, A.; Galeski, A. Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene. *Polymer* **2010**, *51*, 5771–5779. [[CrossRef](#)]
43. Dijkstra, P.T.S.; Van Dijk, D.J.; Huétink, J. A microscopy study of the transition from yielding to crazing in polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* **2002**, *42*, 152–160. [[CrossRef](#)]
44. Cessna, L.C. Dilatometric studies of polymers undergoing high and low rate tensile deformation. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, *14*, 696–701. [[CrossRef](#)]
45. Hobeika, S.; Men, Y.; Strobl, G. Temperature and Strain Rate Independence of Critical Strains in Polyethylene and Poly(ethylene-*c*-*o*-vinyl acetate). *Macromolecules* **2000**, *33*, 1827–1833. [[CrossRef](#)]
46. Pawlak, A. Cavitation during deformation of polymers on the example of polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125*, 4177–4187. [[CrossRef](#)]
47. Lode, U.; Pomper, T.; Karl, A.; von Krosigk, G.; Cunis, S.; Wilke, W.; Gehrke, R. Development of crazes in polycarbonate, investigated by ultra small angle X-ray scattering of synchrotron radiation. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 35–39. [[CrossRef](#)]
48. Krajenta, A.; Rozanski, A.; Idczak, R. Morphology and properties alterations in cavitating and non-cavitating high density polyethylene. *Polymer* **2016**, *103*, 353–364. [[CrossRef](#)]
49. Makarewicz, C.; Safandowska, M.; Idczak, R.; Rozanski, A. Positron Annihilation Lifetime Spectroscopic Analysis of Plastic Deformation of High-Density Polyethylene. *Macromolecules* **2021**, *54*, 9649–9662. [[CrossRef](#)]
50. Pethrick, R.A. Positron annihilation—A probe for nanoscale voids and free volume? *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 1–47. [[CrossRef](#)]
51. Meyendorf, N.G.H.; Nagy, P.B.; Rokhlin, S.I. (Eds.) *Nondestructive Materials Characterization*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2004. [[CrossRef](#)]
52. Makarewicz, C.; Safandowska, M.; Idczak, R.; Rozanski, A. Plastic Deformation of Polypropylene Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. *Macromolecules* **2022**, *55*, 10062–10076. [[CrossRef](#)]
53. Guo, H.; Hong, Z.; Huang, D.; Yang, E.; Zhu, Z.; Zhao, C.; Dong, Y.; Ye, B.; Zhang, H.; Li, L. Retrospecting the relationship between interlamellar amorphous structure and intrinsic modulus of semicrystalline polymers via in-situ positron annihilation lifetime spectroscopy and in-situ X-ray scattering. *Polymer* **2023**, *287*, 126444. [[CrossRef](#)]
54. *ISO 1133-1:2022(en)*; Plastics-Determination of the Melt Mass-Flow Rate (MFR) and Melt Volume-Flow Rate (MVR) of Thermoplastics—Part 1: Standard Method. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2022.
55. *ISO 527-2*; Tensile Testing for Plastics. International Organization for Standardization: Geneva, Switzerland, 2012.
56. G'Sell, C.; Hiver, J.M.; Dahoun, A. Experimental characterization of deformation damage in solid polymers under tension, and its interrelation with necking. *Int. J. Solids Struct.* **2002**, *39*, 3857–3872. [[CrossRef](#)]
57. Samuels, R.J. Spherulite structure, deformation morphology, and mechanical properties of isotactic polypropylene fibers. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **2007**, *20*, 253–284. [[CrossRef](#)]
58. Goderis, B.; Reynaers, H.; Koch, M.H.J.; Mathot, V.B.F. Use of SAXS and linear correlation functions for the determination of the crystallinity and morphology of semi-crystalline polymers. Application to linear polyethylene. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1999**, *37*, 1715–1738. [[CrossRef](#)]
59. Rozanski, A.; Krajenta, A.; Idczak, R.; Galeski, A. Physical state of the amorphous phase of polypropylene-influence on free volume and cavitation phenomenon. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2016**, *54*, 531–543. [[CrossRef](#)]
60. Kansy, J. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1996**, *374*, 235–244. [[CrossRef](#)]
61. Tao, S.J. Positronium Annihilation in Molecular Substances. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 5499–5510. [[CrossRef](#)]
62. Pach, K.; Filipecki, J.; Zawada, B.; Golis, E.; Hyla, M.; Krasowski, J.; Kokot, L.; Dymarek, A. Study structural materials used for protection against risks dust environmental work with life time spectroscopy positron. *Pr. Nauk. Akad. Im. Jana Długosza W Częstochowie. Tech. Inform. Inżynieria Bezpieczeństwa* **2016**, *4*, 309–318. [[CrossRef](#)]
63. Huang, D.; Dong, Y.; Guo, H.; Yang, E.; Chen, Y.; Luo, M.; Pan, Z.; Liu, J.; Li, L.; Zhang, H.; et al. Minute-Scale Evolution of Free-Volume Holes in Polyethylenes during the Continuous Stretching Process Observed by In Situ Positron Annihilation Lifetime Experiments. *Macromolecules* **2023**, *56*, 4748–4759. [[CrossRef](#)]
64. Wunderlich, B. *Macromolecular Physics*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 1973; ISBN 9780323145909.

65. Richardson, M.J.; Flory, P.J.; Jackson, J.B. Crystallization and melting of copolymers of polymethylene. *Polymer* **1963**, *4*, 221–236. [[CrossRef](#)]
66. Pawlak, A.; Galeski, A. Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity. *Macromolecules* **2005**, *38*, 9688–9697. [[CrossRef](#)]
67. Butler, M.F.; Donald, A.M. A Real-Time Simultaneous Small- and Wide-Angle X-ray Scattering Study of *in Situ* Polyethylene Deformation at Elevated Temperatures. *Macromolecules* **1998**, *31*, 6234–6249. [[CrossRef](#)]
68. Viana, J.C. Structural interpretation of the strain-rate, temperature and morphology dependence of the yield stress of injection molded semicrystalline polymers. *Polymer* **2005**, *46*, 11773–11785. [[CrossRef](#)]
69. Pawlak, A.; Rozanski, A.; Galeski, A. Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene. *Mech. Mater.* **2013**, *67*, 104–118. [[CrossRef](#)]
70. Pawlak, A.; Galeski, A. Cavitation during Tensile Deformation of Polypropylene. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2839–2851. [[CrossRef](#)]
71. Hartmann, B.; Lee, G.F.; Wong, W. Tensile yield in polypropylene. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 823–828. [[CrossRef](#)]
72. Pawlak, A.; Galeski, A. Cavitation and morphological changes in polypropylene deformed at elevated temperatures. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 1271–1280. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Supporting Information

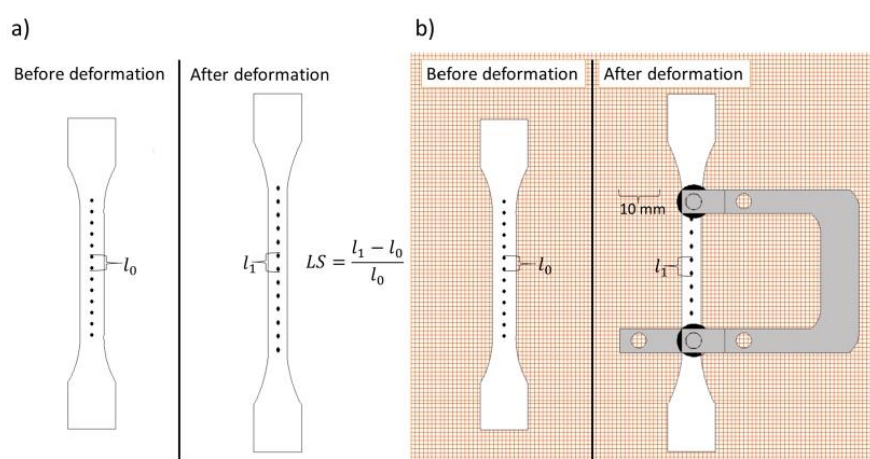


Figure S1. 2D Visualization of measurement of LS recorded with use of sample fixed in tensile testing machine (a) and sample before stretching and after deformation fixed in the frame with specified torque (b).

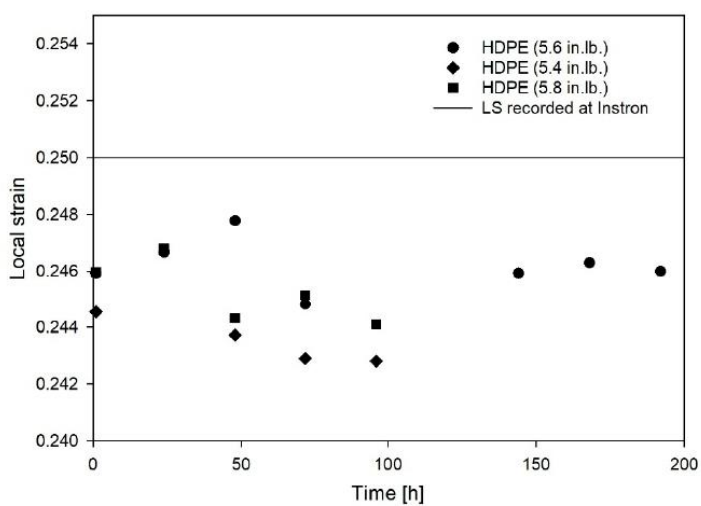


Figure S2. Values of local strain (LS) for HDPE samples mounted in frames with different torque for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

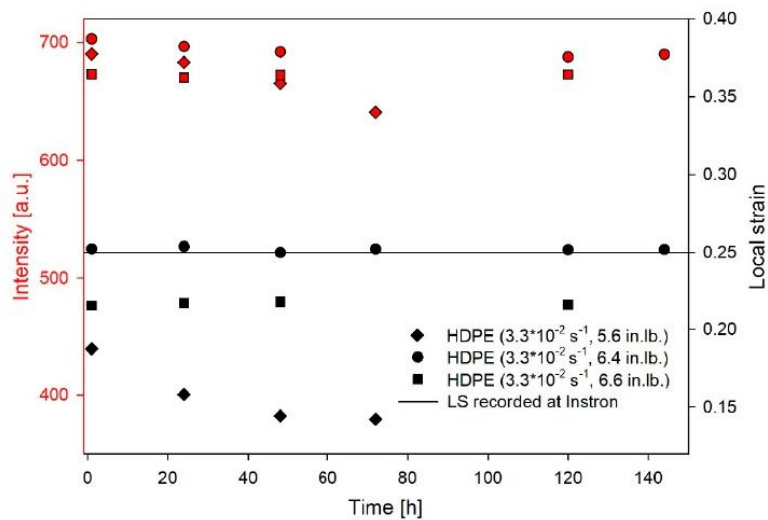


Figure S3. Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torque for strain rate $3.3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ at 20°C .

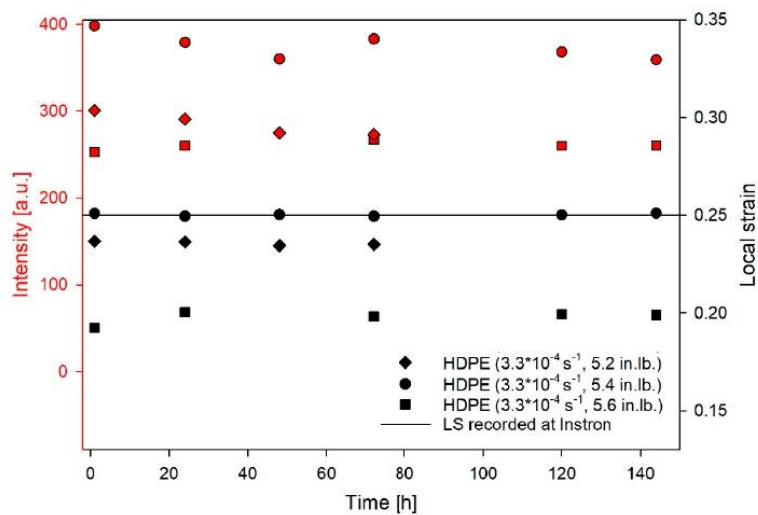


Figure S4. Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torque for strain rate $3.3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ at 20°C .

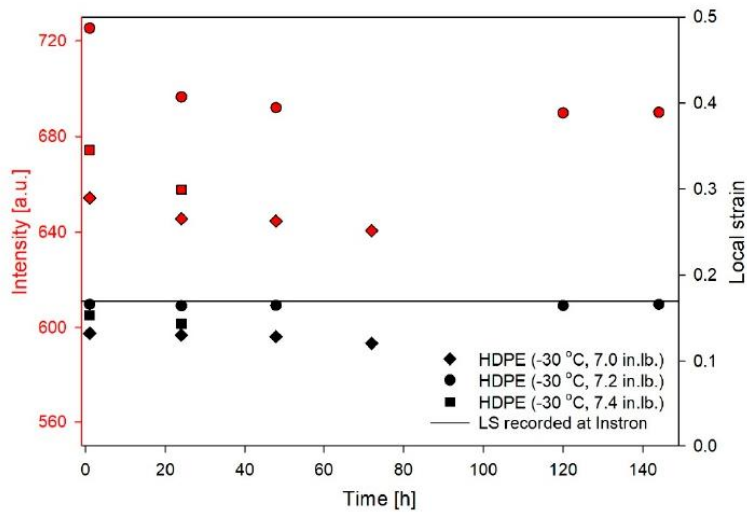


Figure S5. Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torque for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at $-30 \text{ }^\circ\text{C}$.

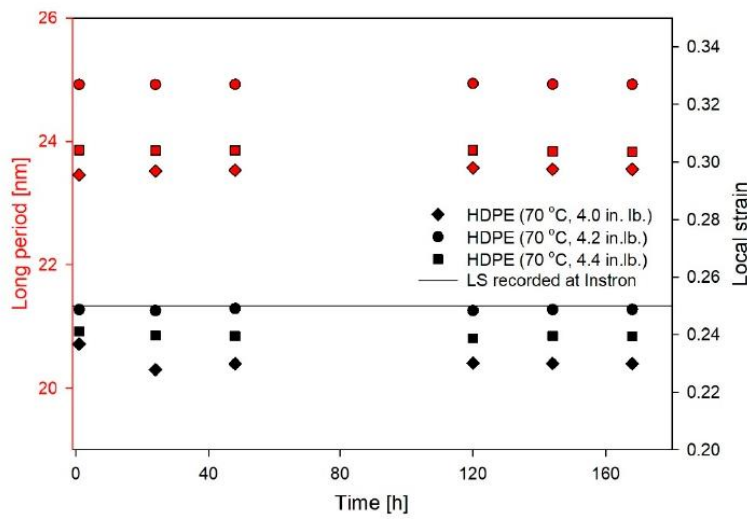


Figure S6. Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torque for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at $70 \text{ }^\circ\text{C}$.

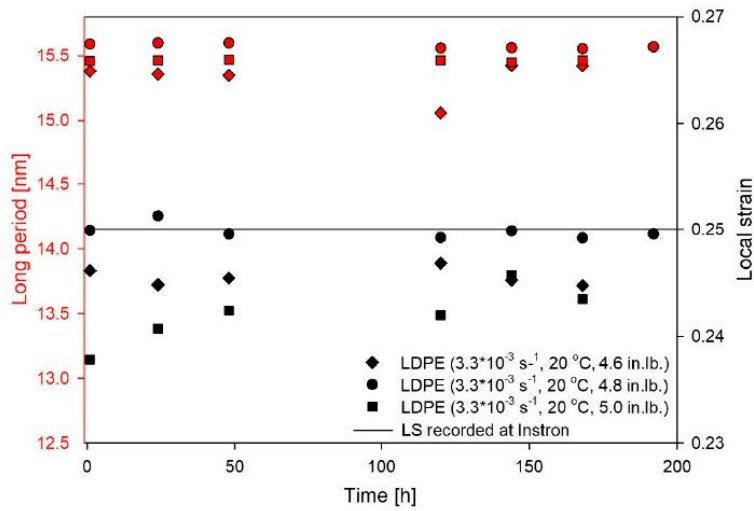


Figure S7. Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torque for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

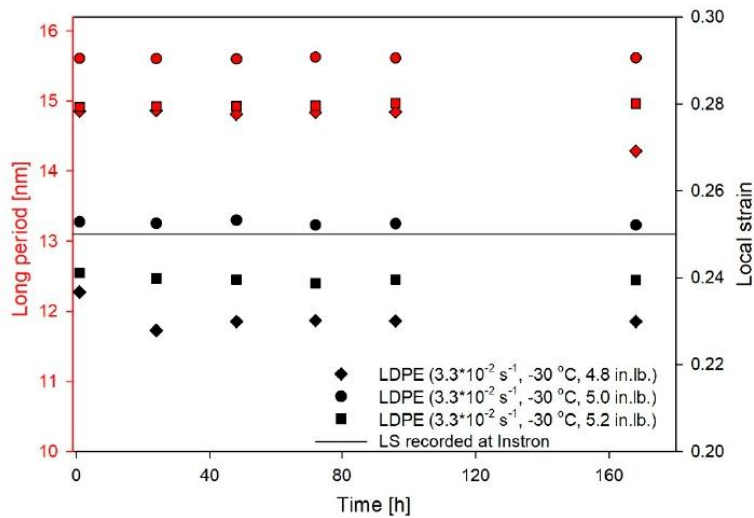


Figure S8. Values of scattering intensity and LS for HDPE samples mounted in frames with different torque for strain rate $3.3 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ at $-30 \text{ }^\circ\text{C}$.

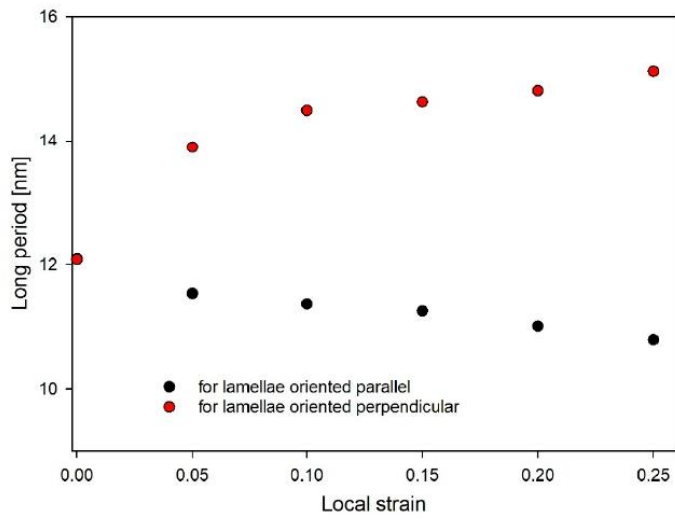


Figure S9. Long periods for LDPE determined from SAXS patterns as a function of local strain and orientation of lamellar crystals.

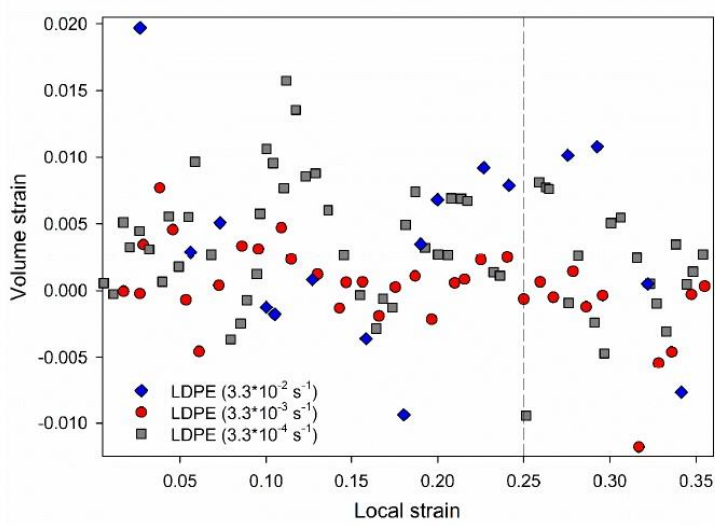


Figure S10. Dependence between volume strain and local strains for LDPE as a function of strain rates.

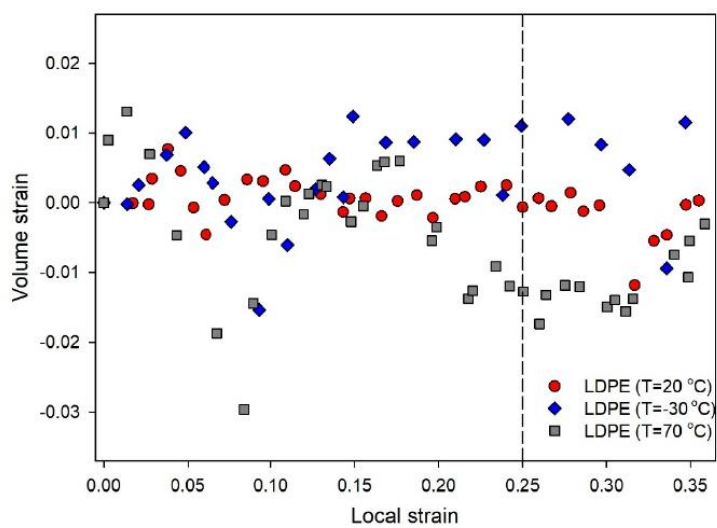


Figure S11. Dependence between volume strain and local strains for LDPE as a function of temperature.