

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 orto-pozytu, τ_3) w badanym zakresie LS ulega zmniejszeniu w porównaniu z próbką недеформowaną, 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 „ujednoliceniem” struktury kryształitów 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 odkształcania (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.