

Streszczenie w języku polskim

W ramach przeprowadzonych prac badawczych opracowano uniwersalną metodę umożliwiającą wyznaczanie modułu sprężystości obszarów amorficznych (E_a) polimerów częściowo krystalicznych. Podstawą tej metody było selektywne spęcznianie (odkształcanie) obszarów nieuporządkowanych odpowiednio dobraną substancją o małej masie cząsteczkowej, prowadzące do zmiany odległości międzylamelarnych przy jednoczesnym zachowaniu ciągłości fazy krystalicznej. Obserwowane zmiany parametrów strukturalnych (wartość długiego okresu) oraz mechanicznych (naprężenie na granicy plastyczności) posłużyły do wyznaczenia lokalnego odkształcenia oraz naprężenia obszarów amorficznych towarzyszących procesowi spęczniania.

Dla układu modelowego, polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) modyfikowanego heksanem, uzyskano wartość E_a równą 39,6 MPa, co było wartością o rząd wielkości większą niż moduł fazy amorficznej polietylenu w objętości (nieograniczonej kryształami, 3 MPa). Zaobserwowane różnice powiązano z mikrostrukturą obszarów międzylamelarnych. Potwierdzono następnie uniwersalność opracowanej metody poprzez wyznaczenie wartości E_a dla polimerów częściowo krystalicznych takich jak polipropylen (PP), polietylen niskiej gęstości (LDPE) oraz kopolimer etylenowo-oktenowy (EOC). Wartości E_a wynosiły odpowiednio 50,3 MPa, 11,8 MPa oraz 4,2 MPa.

Zbadano następnie korelację między wartością E_a a mikrostrukturą komponentu krystalicznego. Badania te przeprowadzono dla trzech rodzajów polietylenu różniących się architekturą makrocząsteczek oraz historią termiczną. W przypadku HDPE oraz LDPE zaobserwowano liniowy wzrost wartości E_a wraz ze wzrostem grubości kryształów (w zakresie 4–20 nm). Zjawisko to powiązano z aktywacją procesu α relaksacji w kryształach. W przypadku próbek EOC z kryształami o najmniejszych grubościach, 2–3 nm, moduł międzylamelarnej fazy amorficznej był zbliżony do modułu fazy amorficznej w objętości – w tych materiałach proces relaksacji α nie był obserwowany.

Przeanalizowano wpływ deformacji na właściwości mechaniczne obszarów amorficznych na przykładzie PP. Próbkę poddano ściskaniu w kanale z tłokiem, co pozwoliło uzyskać materiały o różnym resztkowym stopniu ściśnięcia (RCR, z ang. *residual compression ratio*). Zmiany mikrostruktury PP wraz ze wzrostem RCR analizowano za pomocą technik rentgenowskich oraz spektroskopii Ramana. Przy niskich wartościach RCR zaobserwowano

znaczący, ponad trzykrotny, spadek wartości E_a , spowodowany głównie fragmentacją kryształów lamelarnych przy braku istotnej orientacji obu komponentów: krystalicznego i amorficznego. Dla wyższych RCR, wobec braku dalszej istotnej fragmentacji kryształów, stopniowy wzrost orientacji molekularnej, zarówno w obszarze komponentu krystalicznego jak i amorficznego, wzdłuż kierunku pomiaru modułu stymulował znaczący wzrost wartości E_a . W konsekwencji wartość E_a dla materiału o najwyższym stopniu ściśnięcia była około 20% wyższa w porównaniu do materiału niedeformowanego.

Określono również wpływ temperatury na moduł fazy amorficznej PP. Zaobserwowano praktycznie liniową zmianę wartości E_a ze wzrostem temperatury w zakresie 25-75°C. Obserwowane zmniejszenie wartości modułu ze wzrostem temperatury powodowane było zmianą mobilności fragmentów makrocząsteczek wywołaną procesem α relaksacji w kryształach lamelarnych. Z kolei znaczny wzrost E_a w temperaturze 0°C (o blisko 70 MPa w porównaniu do E_a w temperaturze 25°C) spowodowany był bliskością temperatury zeszklenia obszarów amorficznych polipropylenu.