

Teoria Agregacji i Koagulacji,

Warszawa, 28 marca 1987.

Prace IPPT 41/1987

Zmiany rozkładu orientacji agregatów krystalicznych
w procesie topnienia pod naprężeniem

Paweł Sajkiewicz

Pracownia Fizyki Polimerów IPPT PAN

1. Wstęp

Jeden z aspektów opracowanej w Pracowni Fizyki Polimerów PAN teorii przemian fazowych w układzie agregatów orientowalnych, znajdujących się pod działaniem pola [1-4], dotyczy topnienia w układzie kryształów wykazujących pewien niejednorodny względem pola rozkład orientacji. Z teorii tej wynika istnienie zależności temperatury topnienia, T_m , kryształu znajdującego się w polu orientującym od jego orientacji względem pola. W przypadku, gdy pole orientujące jest jednoosiowe, zależność ta dana jest wzorem [4] :

$$T_m = T_o / \left[1 - \frac{kT_o}{\Delta h} \ln \frac{W(\alpha, E_a)}{W_o} \right], \quad (1)$$

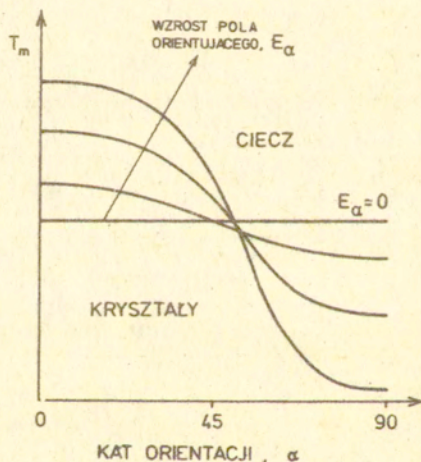
gdzie T_o - temperatura topnienia próbki

niezorientowanej.

$W(\alpha, E_\alpha)$ - funkcja rozkładu orientacji segmentów w amorficznej części polimeru,

W_o - funkcja rozkładu orientacji segmentów w niezorientowanej próbce.

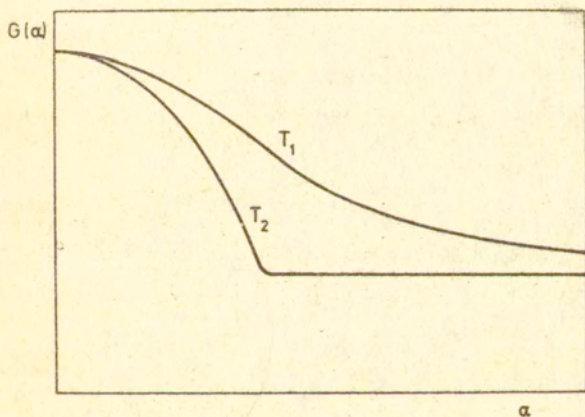
Ze wzoru (1) wynika, iż kryształy zorientowane równoległe do osi pola, $\alpha=0$, mają najwyższą temperaturę topnienia, podczas gdy kryształy, których oś jest odchylona od osi pola topią się w temperaturach odpowiednio niższych, malejących ze wzrostem kąta α (rys.1).



Rys.1

Zależność temperatury topnienia, T_m , od kąta orientacji, α , dla różnych wartości pola orientującego, E_α .

Tak więc, zgodnie z zależnością (1), topnienie próbki krystalicznej w polu orientującym będzie rozpoczynać się od kryształów najbardziej zdeorientowanych w stosunku do pola zewnętrznego (duża wartość α). Tym samym, rozkład orientacji pozostałych, jeszcze nie stopionych kryształów, powinien ulegać zężaniu przy wzroście temperatury. Sytuację taką przedstawiono na rys.2. Drugim możliwym mechanizmem zmian rozkładu orientacji kryształów w czasie ogrzewania próbki jest dyfuzja rotacyjna całych kryształów. Jednakże wydaje się, że w przeciwieństwie do poprzedniego mechanizmu, powinien on prowadzić do poszerzenia rozkładu orientacji kryształów.



Rys.2

Hipotetyczne rozkłady orientacji kryształów, $G(\alpha)$, znajdujących się pod działaniem pola orientującego, dla różnych temperatur T , $T_2 > T_1$.

Przedmiotem pracy jest eksperymentalne poszukiwanie powyższych efektów przewidywanych przez teorię w procesie topnienia jednoosiowo zorientowanego polimeru. Cel ten realizowano poprzez badanie zmian rozkładu orientacji normalnych do wybranych płaszczyzn krystalograficznych, $G_{hkl}(\alpha)$, w funkcji temperatury.

2. Materiał i metoda badań

Badanym polimerem był krystaliczny, zorientowany polietylen o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej, $\bar{M}_v = 3.7 \cdot 10^6$. Tak duża masa cząsteczkowa powinna zapewniać powolność relaksacji orientacji molekularnej w fazie amorficznej. Zorientowane próbki wytwarzano bazując na technologii opisanej w pracach Smitha i Lemstry [5-7]. Etapy wytwarzania przedstawiały się następująco:

- rozpuszczenie sproszkowanego polietylenu w dekalinie - roztwór o stężeniu wagowym 0.5% sporządzano w temperaturze ok. 160°C w czasie 1 godz., w atmosferze azotu i z dodatkiem antyutleniaacza;
- odlanie do zimnej formy;
- ekstrakcja dekaliny w metanolu prowadząca do powstania folii porowatych nie wykazujących tekstury;
- rozciąganie wyciętych z folii próbek w temperaturze 130°C .

Metodą badań była dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego w zakresie szerokokątowym. Stosowano układ z

wiązką promieniowania prostopadłą do osi orientacji próbki i rejestracją ugiętych wiązek na filmie fotograficznym prostopadłym do pierwotnej wiązki promieniowania. Stosowano lampę miedzianą przy obciążeniu 22 mA i 38 kV. Metodyka eksperymentu polegała na stopniowym ogrzewaniu próbek do temperatur w których wykonywano ekspozycje. Po każdej zmianie temperatury odczekiwano 15 min. w celu zapewnienia dogrzania próbki. Jak wykazały badania uzupełniające, czas ten był również niezbędny do osiągnięcia w danej temperaturze stanu stacjonarnego rozkładu orientacji kryształów. Na tym etapie badań wykonywano doświadczenia, w których preparat utrzymywano w czasie topnienia przy stałej długości. Realizacja tego warunku znacznie opóźniała zachodzenie procesów relaksacyjnych w fazie amorficznej. W czasie wykonywania pierwszych eksperymentów stwierdzono potrzebę stosowania atmosfery azotu ze względu na postępującą degradację termiczną przy ogrzewaniu próbek w atmosferze tlenowej. Uzyskane rentgenogramy fotometrowano, a następnie z krzywych fotometrycznych, po odjęciu rozpraszania pochodzącego od fazy amorficznej, wyznaczano zależność intensywności promieniowania ugiętego, I_{hkl} , na danej rodzinie płaszczyzn (hkl), od azymutalnego kąta β mierzonego na rentgenogramie. Po uwzględnieniu zależności Polanyi'ego danej wzorem

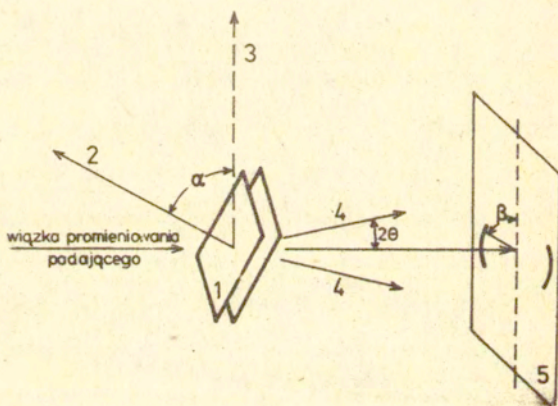
$$\cos \alpha = \cos \theta \cdot \cos \beta \quad (2)$$

gdzie α - kąt między osią rozciągania a normalną do danej płaszczyzny krystalograficznej,
 θ - połowa kąta ugięcia promieniowania,
 β - kąt azymutalny na rentgenogramie zawarty

między południkiem rentgenogramu (oś rozciągania próbki) a danym punktem na refleksie dyfrakcyjnym.

otrzymywano zależność I_{hkl} od kąta orientacji, α , normalnej do danej płaszczyzny krystalograficznej, zawartego między tą normalną a osią rozciągania. Kąty występujące we wzorze (2) pokazano na rys.3.

Wyznaczana wartość I_{hkl} w funkcji kąta α , była wartością maksymalną względem kąta θ .



Rys.3

Schemat przedstawiający rozpatrywane kąty.

- 1 - płaszczyzny (hkl)
- 2 - normalna do płaszczyzn (hkl)
- 3 - oś rozciągania
- 4 - wiązki ugięte
- 5 - błona fotograficzna

Ze względu na to, iż wykonane fotometrowanie narzuca dyskretny charakter zależności I_{hkl} od α , a ponadto nie umożliwia wyznaczenia jej w pełnym zakresie kątów α (p. wzór 2), przeprowadzono aproksymację zależności $I_{hkl}(\alpha)$ za pomocą funkcji typu Pearson VII, danej wzorem [8]:

$$I_{hkl}(\alpha) = I_0 \left\{ 1 + 4 [(\alpha - \alpha_0) / H]^2 (2^{1/m} - 1) \right\}^{-m} \quad (3)$$

gdzie I_0 - maksymalna intensywność promieniowania ugiętego,
 α_0 - położenie środka (maksimum) funkcji $I_{hkl}(\alpha)$,
 m - parametr kształtu,
 H - szerokość połowkowa funkcji $I_{hkl}(\alpha)$.

Ze względu na to, iż wartość I_{hkl} dla danego kąta α jest proporcjonalna do liczby normalnych do płaszczyzn rodziny o wskaźnikach (hkl) zorientowanych pod kątem α w stosunku do osi rozciągania, funkcja $I_{hkl}(\alpha)$ jest proporcjonalna do poszukiwanego rozkładu orientacji normalnych do płaszczyzn rodziny (hkl), $G_{hkl}(\alpha)$. Z tego powodu, wyznaczana zależność $I_{hkl}(\alpha)$ stanowiła podstawową wielkość porównywaną w funkcji temperatury. Porównanie odbywało się poprzez określanie wartości ilorazów danych wzorem:

$$k = I_{hkl}(\alpha)_{T=T_{j+1}} / I_{hkl}(\alpha)_{T=T_j} \quad (4)$$

gdzie wskaźnik T_{j+1} dotyczy intensywności w temperaturze wyższej od T_j .

Ponadto, wielkościami pochodnymi w stosunku do $I_{hkl}(\alpha)$, które porównywano w funkcji temperatury były:

- unormowana funkcja $I_{hkl}(\alpha)$, dana wzorem:

$$I_{hkl}(\alpha) = \frac{I_{hkl}(\alpha)}{\int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\alpha) \sin \alpha \, d\alpha} \quad (5)$$

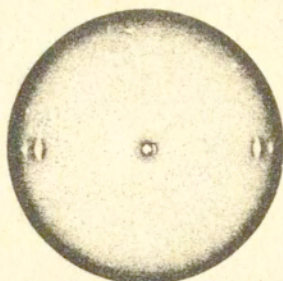
gdzie wartość całki, stanowiąca czynnik normalizacyjny, jest proporcjonalna do liczby normalnych do wszystkich płaszczyzn (hkl) tworzących dany refleks.

- czynnik orientacji normalnej do danej płaszczyzny krystalograficznej, f_{hkl} , będący funkcją momentu drugiego rzędu rozkładu orientacji

$$f_{hkl} = 0.5 \cdot (3 \langle \cos^2 \alpha \rangle - 1) \quad (6)$$

3. Wyniki i dyskusja

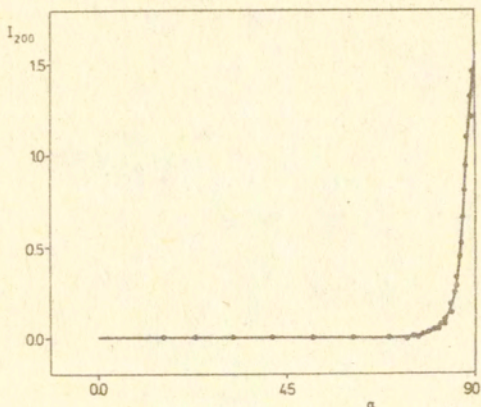
Przedstawione rezultaty uzyskano w jednym cyklu ogrzewania próbki o stopniu rozciągu wynoszącym 20. Rentgenogram tej próbki przed rozpoczęciem ogrzewania pokazano na rys.4.



Rys. 4

Rentgenogram próbki przed rozpoczęciem ogrzewania.

Na rentgenogramie widoczne są dwa refleksy dyfrakcyjne od płaszczyzn sieci ortorombowej; refleks o większej intensywności pochodzi od płaszczyzn (110), zaś ten o mniejszej intensywności - od płaszczyzn (200). Oba refleksy wykazują maksimum intensywności na równiku rentgenogramu ($\beta=90^\circ$), co odpowiada maksimum intensywności, a tym samym rozkładu orientacji normalnych do płaszczyzn obu rodzin, pod kątem 90° względem osi rozciągania. Wyznaczoną zależność $I_{hkl}(\alpha)$ dla promieniowania ugiętego na płaszczyźnie (200) pokazano na rys.5. Zależność ta dla płaszczyzny (110) ma analogiczny przebieg, z tym że jest ona przesunięta w kierunku większych wartości intensywności.



Rys.5

Zależność I_{hkl} od α dla refleksu 200 widocznego na rys.4. Pokazano punkty doświadczalne oraz krzywą aproksymującą.

Po rozpoczęciu ogrzewania, począwszy od pewnej temperatury, rozpoczyna się topnienie kryształów. Miarą topnienia może być w analizowanym przypadku zmniejszanie się wartości całki danej wzorem:

$$S = \int_0^{\pi/2} I_{hkl}(\alpha) \sin(\alpha) d\alpha \quad (7)$$

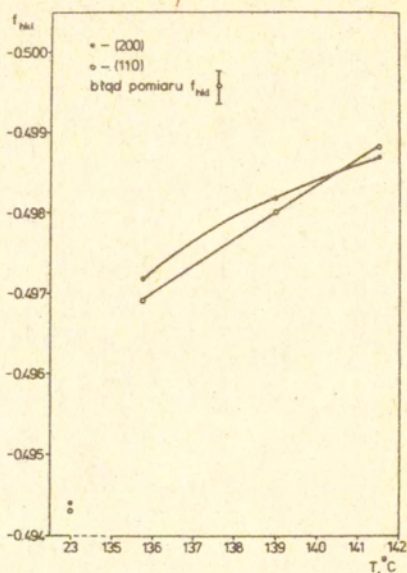
która jest proporcjonalna do liczby normalnych do wszystkich płaszczyzn (hkl) tworzących dany refleks. Zmiany wartości tej całki dla płaszczyzn (110) i (200) przy wzroście temperatury obrazuje rys.6.



Rys.6

Postęp topnienia wyrażony jako zmiana wartości intensywności całkowitej, S , przy wzroście temperatury - refleksy 110 i 200.

Analiza zależności I_{hkl} od α dla płaszczyzn (110) i (200) pozwoliła stwierdzić, iż wraz z postępowaniem topnienia następuje zężenie się rozkładów orientacji normalnych do płaszczyzn (110) i (200). Wskazują na to zmiany czynnika orientacji, f_{hkl} , przy wzroście temperatury, co pokazano na rys.7.



Rys. 7

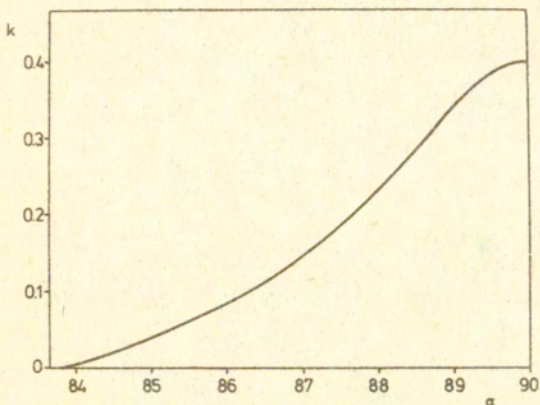
Zmiany czynnika orientacji, f_{hkl} , normalnych do płaszczyzn (110) i (200) w funkcji temperatury.

Widoczne na rys.7 rozbieżności w wartościach czynników orientacji między obiema rozpatrywanymi płaszczyznami zawarte są w granicach błędu pomiaru.

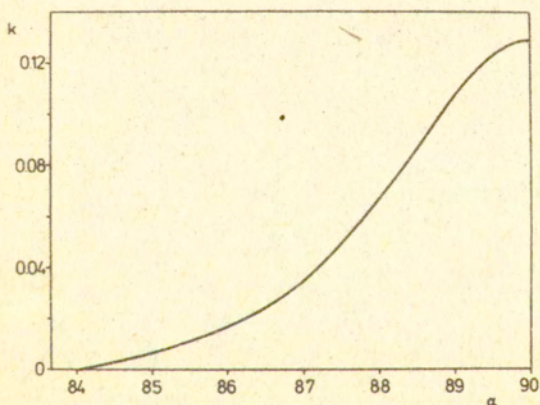
Zwężanie się rozkładów orientacji normalnych do płaszczyzn (110) i (200) w miarę zachodzenia topnienia świadczy o tym, iż topnienie zachodzi niejednorodnie względem kąta α i postępuje od najsłabiej zorientowanych kryształów. Dobrą ilustracją niejednorodności topnienia względem kąta orientacji kryształu jest wartość ilorazu k (p wzór 4), dla stopniowo rosnącej temperatury - przykładowe zależności dla refleksu od płaszczyzny (200) pokazano na rys.8. Zależności te

mają taki sam przebieg dla refleksu od płaszczyzny (110).

a)



b)



Rys. 8

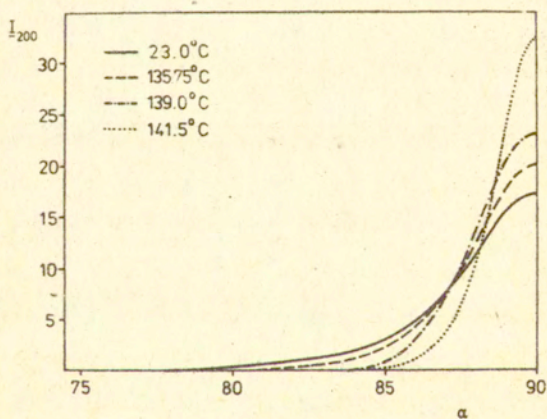
Wartości ilorazu k wyznaczone dla refleksu 200 dla różnych par temperatur.

a) $T_{j+1} = 141.5^{\circ}\text{C}$; $T_j = 23^{\circ}\text{C}$;

b) $T_{j+1} = 141.5^{\circ}\text{C}$; $T_j = 139^{\circ}\text{C}$.

W sytuacji, gdyby topnienie zachodziło jednorodnie względem kąta orientacji, wartość ilorazu na rys.8 byłaby stała, niezależnie od wartości kąta orientacji. Krzywe widoczne na rys.8 świadczą, iż topnienie zachodzi znacznie intensywniej przy większej dezorientacji kryształu względem osi rozciągania.

Jakościową zgodność tych obserwacji z teorią Ziabickiego i wsp. potwierdza także porównanie unormowanych zależności $I_{hkl}(\alpha)$ dla różnych temperatur - pokazano je na rys.9. Widoczne na rys.9 zależności są również reprezentatywne dla refleksu 110.

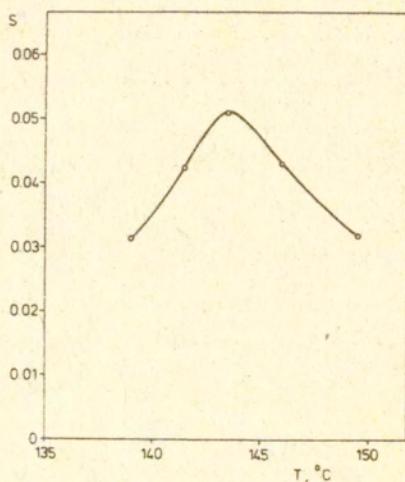


Rys.9

Unormowane zależności intensywności refleksu 200, I_{200} , od kąta orientacji, α , dla różnych temperatur.

Na marginesie przedstawionych wyników, interesujące wydają się obserwacje obrazów dyfrakcyjnych powstających w wyniku topnienia kryształów wyjściowej sieci ortorombowej. Analiza tych obrazów wskazuje, iż stopniowemu zmniejszaniu się intensywności wyjściowych refleksów krystalicznych towarzyszy początkowo pojawienie się i stopniowy wzrost intensywności typowego halo amorficznego, a począwszy od temperatury 141.5°C obserwuje się również dodatkowy, nie istniejący w stanie wyjściowym, refleks o charakterze krystalicznym. Jest on położony pod kątem 2θ równym 20.5° , a więc mniejszym niż kąty ugięcia na płaszczyznach (110) i (200) wyjściowego kryształu ortorombowego. Intensywność całkowita tego refleksu, dana wzorem (7), początkowo rośnie przy wzroście temperatury, by po osiągnięciu maksimum wykazywać tendencję spadkową, której towarzyszy ciągły wzrost intensywności amorficznego halo. Ilustruje to rys.10.

Maksymalna temperatura, w której obserwowano ten dodatkowy refleks wynosiła 155°C i była ograniczona zerwaniem się preparatu. Pojawianie się tego refleksu obserwowano w szeregu pracach, np. [9-11], zarówno w czasie ogrzewania zorientowanego polietylenu o masie cząsteczkowej $\bar{M}_v = 4 \cdot 10^6$ w warunkach stałej długości próbki [9], jak i przy ogrzewaniu polietylenu o konwencjonalnych masach cząsteczkowych, krystalizowanego pod wysokim ciśnieniem [10,11]. Refleks ten jest przypisywany tzw. fazie pseudoheksagonalnej, wykazującej większe zdefektowanie i swobodę rotacji cząsteczek niż wyjściowa faza ortorombowa.



Rys.10

Zmiana wartości intensywności całkowitej, S , w funkcji temperatury dla refleksu pojawiającego się w czasie ogrzewania.

Wykonane obserwacje wskazują więc, iż wyjściowa sieć ortorombowa przekształca się przy ogrzewaniu częściowo w typową fazę amorficzną, a częściowo w fazę pseudoheksagonalną, z której następnie powstaje struktura amorficzna. Powstawanie fazy pseudoheksagonalnej jest zdaniem Smooka i Penningsa [9] etapem przejściowym do utworzenia typowej struktury

amorficznej, wynikającym z termodynamicznych barier w bezpośrednim przejściu od struktury ortorombowej do struktury amorficznej, wskutek nałożenia naprężenia na ogrzewany materiał. Obserwowane w pracy pojawianie się nieznacznego halo amorficznego również w temperaturach poprzedzających powstanie fazy pseudoheksagonalnej, może w tym kontekście być wynikiem istnienia w materiale pewnej frakcji krótszych cząsteczek oraz końców łańcuchów, a więc elementów o stosunkowo dużej podatności na procesy relaksacji.

Analiza intensywności refleksu pochodzącego od fazy pseudoheksagonalnej w funkcji kąta orientacji, α , nie wykazuje istotnych zmian w rozkładzie orientacji normalnej do obserwowanej rodziny płaszczyzn przy wzroście temperatury. Zmiany wartości czynnika orientacji, f_{hkl} , są na poziomie błędu pomiaru; średnia wartość f_{hkl} wynosi -0.4975 , co świadczy o słabszym stopniu uporządkowania w porównaniu z kryształami ortorombowymi, z których powstaje faza pseudoheksagonalna (por. rys.7). Ta odmienność w zachowaniu się w trakcie ogrzewania fazy pseudoheksagonalnej w stosunku do kryształu ortorombowego może być wynikiem sugerowanej w literaturze dużej swobody rotacyjnej fazy pseudoheksagonalnej, znacznie ułatwiającej zachodzenie procesów relaksacyjnych. Ponadto, istnieniu fazy pseudoheksagonalnej towarzyszy relatywnie duża i rosnąca wraz z temperaturą ilość fazy amorficznej, sprzyjającej relaksacji naprężeń.

Przedstawione wyniki badań pozwalają więc na jakościowe potwierdzenie przewidywań zawartych w opracowanej w Pracowni Fizyki Polimerów IPPT PAN teorii przemian fazowych. Jakościowa

zgodność wyników eksperymentalnych z przewidywaniami teorii odnosi się do wyjściowych kryształów ortorombowych, wykazujących wyraźną niejednorodność procesu topnienia względem kąta orientacji kryształów w stosunku do osi pola.

Literatura

1. A.Ziabicki, Prace IPPT, 60/1977.
2. A.Ziabicki, Prace IPPT, 55/1978.
3. A.Ziabicki, L.Jarecki, Prace IPPT, 1/1982.
4. A.Ziabicki, A.Wasiak, Chemia stosowana, XXV, 147, 1981.
5. P.Smith, P.J.Lemstra, J.Mater.Sci., 15, 505, 1980.
6. P.Smith, P.J.Lemstra, H.C.Booij, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed., 19, 877, 1981.
7. P.Smith, P.J.Lemstra, J.P.L.Pijpers, A.M.Kiel, Coll.Polym.Sci., 259, 1070, 1981.
8. H.M.Heuvel, R.Huisman, J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed., 19, 121, 1981.
9. J.Smook, J.Pennings, Coll.Polym.Sci., 262, 712, 1984.
10. D.C.Basset, B.Turner, Nature (London), Phys.Sci., 240, 146, 1972.
11. M.Yasuniwa, R.Enoshita, T.Takemura, Jpn.J.Appl.Phys., 15, 1421, 1976.