

JAROSŁAW JANICKI, STANISŁAW RABIEJ, ANDRZEJ WŁOCHOWICZ

Akademia Techniczno-Humanistyczna w Bielsku-Białej
Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych
ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biała
e-mail: jjanicki@ath.bielsko.pl

Synchrotronowe badania nanostruktury materiałów polietylenowych^{*)}

SYNCHROTRON INVESTIGATIONS OF POLYETHYLENE MATERIALS NANOSTRUCTURES

Summary — Nanostructures of polyethylene materials were investigated, at real time in the processes of crystallization and melting, with using of SAXS (Fig. 2) or DSC (Fig. 4) methods. The following polyethylene materials (Table 1) were investigated: homogeneous copolymers of ethylene/1-alkene (propene, butene, octene), standard linear polyethylene (PE-L), high-density polyethylene (PE-HD) and low-density polyethylene (PE-LD). The term „homogeneous copolymers” concerns copolymers obtained with using of metallocene or vanadium based catalysts. Except the narrow molecular weights distributions they show constant content of co-monomers units in the chains and statistically identical distribution of these units in the each chain. Theoretical base as well as the methodology of the calculations of the results were described in details. There were presented mathematical dependences describing: correlation function [equation (1), graphical forms in Figs. 1 and 7], invariant [*i.e.* full scattering power of a material — equations (2) and (3)], thickness of crystalline lamellae and amorphous layers [equation (5)] as well as mass degree of crystallinity [equation (7)]. Changes of crystallinity degree (w_c — Figs. 5, 6 and 9), invariant (Q — Fig. 3), long period values (L_p), thickness of crystalline lamellae (L_c) or amorphous layers (L_a) [Figs. 8, 10 and 11, equations (8)—(12)] proceeding in the wide range of temperature (from -40°C to $+120^\circ\text{C}$) were discussed. The mechanism of lamella systems' melting was explained, taking into consideration the significant L_p changes versus temperature and constant thickness of crystalline lamellae.

Key words: homogeneous copolymers of ethylene/1-alkene, polyethylene, SAXS, DSC, nanostructure, melting, crystallization

Mimo to, że polietylen (PE) jest tworzywem rozpo-
wszechnionym i dominującym na rynku polimerowym
od wielu lat, materiały polietylenowe są wciąż uważane
za polimery modelowe w charakteryzowaniu nano-
struktury związków wielkocząsteczkowych. Istotnym
problemem badawczym jest ocena wpływu rozgałęzień
bocznych łańcuchów polimerowych na proces krystalizacji,
strukturę nadcząsteczkową i budowę morfologiczną.
Modyfikacja łańcuchów PE prowadzi do materiałów
polimerowych o zróżnicowanych strukturach nadcząsteczkowych,
a tym samym i właściwościach.

Na szczególną uwagę zasługują tu kopolimery ety-
len/1-alken otrzymywane z zastosowaniem katalizato-

rów metallocenowych lub wanadowych (tzw. kopolimery
jednorodne). W kopolimerach takich jednostki alkeno-
we są włączone w strukturę łańcucha głównego
i tworzą gałąź boczną, która zaburza regularność struk-
tury. Długość tych rozgałęzień zależy od rodzaju użyte-
go komonomeru (np. propenu, butenu, oktenu), a ich
udział w łańcuchu głównym — od jego zawartości pro-
centowej. Jednorodne kopolimery etylen/1-alken cha-
rakteryzuje wąski rozkład ciężarów cząsteczkowych,
stała zawartość komonomeru we wszystkich łańcu-
chach oraz ich statystycznie jednakowe rozmieszczenie
wzdłuż łańcucha [1]. Kopolimery takie uważa się za
jednorodne, gdyż sposób włączenia jednostki komono-
merycznej do łańcucha opisuje pojedynczy zbiór praw-
dopodobieństwa propagacji, niezależnie od długości
łańcucha [2]. Wszystkie makrocząsteczki charakteryzu-
je taki sam stosunek zawartości 1-alken:etylen oraz jed-

^{*)} Niniejszy artykuł dotyczy tematyki referatu przedstawionego na XVI Konferencji Naukowej „Modyfikacja Polimerów”, Polanica Zdrój, 23—26 września 2003 r.

nakowy rozkład długości sekwencji etylenowych. Jednorodność omawianych kopolimerów etylenu powoduje, że są one wzorcowym materiałem badawczym z punktu widzenia wpływu mikrostruktury łańcucha na strukturę nadcząsteczkową i właściwości termiczne. W przeciwieństwie do nich, inne materiały polietylenowe są w zasadzie mieszaninami makročąsteczek, które różnią się zawartością łańcuchów bocznych [polietylen dużej gęstości (PE-HD), liniowy polietylen małej gęstości (PE-LLD)] bądź jednocześnie ich zawartością i długością [polietylen małej gęstości (PE-LD), polietylen bardzo małej gęstości (PE-VLD)]. Wpływa to zarówno na ich gęstość, która zmienia się w szerokim zakresie 980–859 kg/m³, jak i na strukturę nadcząsteczkową [3], co ogranicza możliwość ilościowej oceny zależności nanostruktury od mikrostruktury łańcuchów.

W niniejszej pracy zbadano strukturę nadcząsteczkową materiałów polietylenowych w cyklu termicznym obejmującym etap chłodzenia ze stanu stopionego do temperatury pokojowej oraz etap ogrzewania aż do powtórnego stopienia. W celu przesłedzenia przejść fazowych oraz zmian struktury zachodzących w trakcie takiego cyklu zastosowano połączenie metody małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS) oraz różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC). W dynamicznych badaniach SAXS stosowaliśmy promieniowanie synchrotronowe o bardzo dużej intensywności, co umożliwiło rejestrację dyfraktogramów w całym żądanym zakresie kątowym w ciągu kilku sekund, a tym samym zapewniło bardzo dobrą rozdzielczość temperaturową.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badano jednorodne kopolimery etylen/1-alken, stosując jako 1-alken propen, buten lub okten (kopolimery oznaczono odpowiednio symbolami EP, EB i EO, a także numerem danej próbki) oraz PE-L (wzorcowy), PE-HD i PE-LD. Wszystkie kopolimery otrzymano przy użyciu katalizatorów wanadowych w ośrodku badawczym DSM-Research (Holandia), również próbki PE-L, PE-LD oraz PE-HD pochodziły z tego ośrodka. Charakterystykę materiałów zawiera tabela 1.

Metodyka badań

Metoda DSC

W badaniach DSC posługiwano się aparatem „Pyris” firmy Perkin-Elmer. Do kalibracji temperatury wykorzystano dwie próbki wzorcowe: ind o temperaturze topnienia 156,6 °C oraz benzofenon o temperaturze topnienia 48 °C. Do kalibracji przepływu ciepła użyto indu o ciepłe topnienia 28,45 J · g⁻¹. Termogramy DSC rejestrowano w toku opisanego uprzednio cyklu chłodze-

Tabela 1. Charakterystyka badanych materiałów
Table 1. Characteristics of the materials investigated

Próbka	Zawartość komonomeru % mol ^{*)}	Gęstość kg/m ³	\bar{M}_w kg/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n	MFR ^{**)} g/10 min
PE-L (wzorcowy)	—	—	52	1,2	—
EP1	4,4	923	91	2,2	2,1
EP2	10,6	896	120	3,0	2,8
EP3	24,7	851	184	2,4	5,2
EB1	4,0	910	115	2,2	1,9
EO1	5,2	903	30,8	2,0	10,3
PE-HD	—	963	—	—	8,0
PE-LD	—	921	—	—	1,9

*⁾ Zawartość procentową komonomerów określono metodą ¹³C NMR.

**⁾ \bar{M}_w — wagowo średni ciężar cząsteczkowy, \bar{M}_n — liczbowo średni ciężar cząsteczkowy, MFR — wskaźnik szybkości płynięcia.

nie—ogrzewanie. Wstępne stopienie próbki pozwalało na „zatarcie” jej historii termicznej. Badania prowadzono w warunkach szybkości ogrzewania i chłodzenia wynoszącej 10 °C/min. W celu usunięcia asymetrii termicznej pomiędzy próbką badaną a pojemnikiem odniesienia od każdego termogramu odejmowano termogram podstawowy dotyczący pustego pojemnika w warunkach tej samej szybkości zmian temperatury i w tym samym przedziale temperatury.

Metoda SAXS

Synchrotronowe badania SAXS w czasie rzeczywistym przeprowadzono przy użyciu podwójnie ogniskowanej kamery X33 w laboratorium EMBL na pierścieniu akumulacyjnym DORIS ośrodka badawczego HASY-LAB-DESY w Hamburgu. Stosowano promieniowanie o długości fali (λ) 0,15 nm. Natężenie promieniowania rozproszonego rejestrowano za pomocą dwóch liniowych liczników pozycyjnie czułych [4, 5]. Próbki umieszczano w uchwycie stolika pomiarowego firmy Mettler Toledo z procesorowym układem sterującym umożliwiającym ogrzewanie i chłodzenie próbki według takiego samego programu termicznego jak w badaniach DSC.

Podczas doświadczeń w czasie rzeczywistym dyfraktogramy SAXS rejestrowano w ciągu każdego 6 s; w warunkach szybkości ogrzewania 10 °C/min odpowiada to rejestracji dyfraktogramu co 1 °C. Dyfraktogramy korygowano uwzględniając czułość rejestracji poszczególnych elektrod detektora oraz intensywność wiązki pierwotnej. Uśrednione dyfraktogramy SAXS rejestrowane po stopieniu próbki przyjęto jako tło, które odejmowano od krzywych doświadczalnych. Do kalibracji małokątowego zakresu rozpraszania w przedziale wartości wektora rozpraszania $0,012 \leq s \leq 0,894 \text{ nm}^{-1}$ wykorzystano kolagen, którego małokątowy dyfraktogram zawiera kilkanaście maksimów interferencyjnych kolejnych rzędów. Znając długość jednostki powtarzal-

nej kolagenu (64 nm) można określić położenia kątowne kolejnych pików, a tym samym przypisać wartości kątowne kanałom pozycyjnie czułego licznika.

PODSTAWY TEORETYCZNE

Metoda SAXS

Charakterystycznym elementem struktury nadcząsteczkowej polimerów semikrystalicznych są lamelarne, *quasi*-periodyczne układy zbudowane z przemiennie występujących warstw krystalicznych i amorficznych bardzo małej grubości w porównaniu z polem ich powierzchni. W izotropowym polimerze całą objętość wypełniają układy lamel przybierające wszystkie możliwe orientacje w przestrzeni. Użytecznym narzędziem do opisu i analizy takich lamelarnych układów krystaliczno-amorficznych jest jednowymiarowa funkcja korelacyjna.

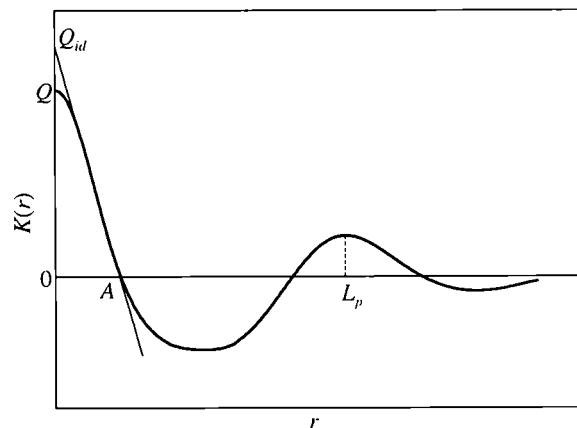
Funkcja korelacyjna została wprowadzona do teorii SAXS już przez Debye'a [6], a Vonk [7] i Strobl [8] zaadaptowali to pojęcie do analizy układów lamelarnych. Funkcja korelacyjna opisuje w najbardziej uogólniony sposób rozkład gęstości elektronowej w materiale, w odniesieniu do dowolnego jego punktu, przybierając wartości maksymalne w przypadku takich odległości r od tego punktu, dla których prawdopodobieństwo znalezienia tej samej fazy co w punkcie odniesienia jest największe. Zatem dostarcza ona informacji o periodyczności struktury wewnętrznej, jej zaburzeniach i tzw. „wielkim okresie struktury” (L_p). Na kształt wykresu tej funkcji ma także wpływ rozrzut grubości lamel krystalicznych (L_c) i warstw amorficznych (L_a) oraz występowanie obszarów przejściowych pomiędzy nimi.

Natężenie promieniowania rozproszonego przez próbkę $I(s)$ i jej funkcja korelacyjna $K(r)$ są wzajemnie powiązane transformacją Fouriera. Dzięki temu, funkcję korelacyjną można wyznaczyć na podstawie doświadczalnej krzywej dyfrakcyjnej korzystając z następującej zależności [7, 8]:

$$K(r) = \int_0^{\infty} I(s) s^2 \cos(2\pi sr) ds \quad (1)$$

gdzie: s — wektor rozpraszania ($s = 2\sin\theta/\lambda$, 2θ — kąt rozpraszania).

Rysunek 1 przedstawia przykład funkcji korelacyjnej $K(r)$ układu lamelarnego. Najistotniejsze informacje dotyczące struktury układu można wyznaczyć na podstawie tzw. trójkąta autokorelacyjnego [8], którego przeciwprostokątną jest styczna do liniowego fragmentu wykresu. Jak wynika z równania (1), wartość funkcji $K(r)$ dla $r = 0$ jest równa inwariantowi (Q). Inwariant (całkowita zdolność rozpraszania materiału) jest definiowany jako całka z natężenia rozproszonego w całej przestrzeni odwrotnej. Wartość inwariantu jest określona średnim kwadratem fluktuacji gęstości elektronowej w materiale



Rys. 1. Jednowymiarowa funkcja korelacyjna $K(r)$ układu lamelarnego; oznaczenia patrz tekst

Fig. 1. Lamella system one-dimensional correlation function $K(r)$ (denotations — see text)

rozpraszającym i jest niezależna od jego struktury wewnętrznej. Można wykazać [9], że jeżeli stosunek objętości obszarów semikrystalicznych do całej objętości polimeru wynosi α , a udziały objętościowe faz występujących w tych obszarach są równe ϕ_L i $(1 - \phi_L)$, to inwariant wyraża się równaniem:

$$Q = \int_0^{\infty} I(s) s^2 = C\alpha \left[\phi_L(1 - \phi_L) - \frac{E}{3L_p} \right] (\rho_C - \rho_A)^2 \quad (2)$$

gdzie: C — współczynnik proporcjonalności wynikający z użycia względnych jednostek natężenia, ρ_C i ρ_A — odpowiednio gęstość elektronowa fazy krystalicznej i amorficznej, E — grubość obszaru przejściowego, L_p — wielki okres.

Wierzchołek trójkąta autokorelacyjnego wyznacza wartość Q_{id} jaką miałby inwariant, gdyby struktura badanego materiału była idealnie dwufazowa, czyli, gdyby $E = 0$.

$$Q_{id} = C\alpha [\phi_L(1 - \phi_L)] (\rho_C - \rho_A)^2 \quad (3)$$

Współrzędna A punktu, w którym prosta styczna do liniowego odcinka wykresu funkcji korelacyjnej przecina oś r jest dana równaniem:

$$A = [\phi_L(1 - \phi_L)] L_p \quad (4)$$

Powyższa zależność, po prostym przekształceniu, przybiera postać równania kwadratowego, z którego można wyznaczyć ϕ_L na podstawie odczytanych z wykresu wartości A i L_p . Ten ostatni parametr jest równy współrzędnej pierwszego bocznego maksimum funkcji korelacyjnej. Z równania kwadratowego wyznacza się następnie dwa pierwiastki. Pierwiastek o wartości $<0,5$, oznaczany jako ϕ_L , określa zawartość fazy o mniejszym udziale w całej objętości. Do ustalenia czy jest to faza krystaliczna, czy też amorficzna wykorzystuje się dane uzyskane innymi metodami, np. DSC.

Znając wartości ϕ_L i L_p , można wyznaczyć grubość lamel krystalicznych i warstw amorficznych. Na przy-

kład, jeżeli faza krystaliczna jest fazą o mniejszym udziale, to:

$$L_c = L_p \cdot \phi_L \quad \text{i} \quad L_a = L_p - L_c \quad (5)$$

Parametry układów lamelarnych charakteryzujące badane materiały polietylenowe wyznaczano za pomocą przedstawionych wyżej zależności. Przed obliczeniem funkcji korelacyjnych, doświadczalne krzywe dyfrakcyjne aproksymowano w zakresie dużych wartości s funkcją [10]:

$$\lim_{s \rightarrow \infty} I(s) = B + \frac{K}{s^4} \cdot \exp(-4\pi^2 \cdot \sigma^2 \cdot s^2) \quad (6)$$

gdzie: B — promieniowanie tła związane z niejednorodnościami gęstości fazy amorficznej i krystalicznej, K — stała Poroda, σ — parametr charakteryzujący grubość obszaru przejściowego między fazą krystaliczną i amorficzną [11, 12].

Wymienione wyżej parametry wyznaczano metodą regresji nieliniowej z wykorzystaniem algorytmu Marquandta—Levenberga zawartego w programie „Microcal-Origin”.

Po wyznaczeniu parametrów, odejmowano promieniowanie tła B i ekstrapolowano krzywe dyfrakcyjne do wartości $s = 0,09 \text{ \AA}^{-1}$. Powyżej tego zakresu ekstrapolowane natężenia miały do tak małych, bliskich zeru wartości, że dalsze poszerzenie zakresu nie wywierało już wpływu na wyniki kolejnych obliczeń. Ekstrapolację w kierunku $s = 0$ wykonano aproksymując iloczyn $I(s)s^2$ w równaniu (1) wielomianem drugiego stopnia przechodzącym przez $s = 0$ i pierwsze punkty pomiarowe. Funkcje korelacyjne obliczono stosując program komputerowy „Otoko” [13].

Metoda DSC

Badania metodą DSC pozwalają na wyznaczenie zarówno temperatury przejść fazowych, jak i stopnia krystaliczności. Klasyczna metoda wyznaczania stopnia krystaliczności na podstawie badań DSC stosowana jest od szeregu lat, a jej dokładność zależy od prawidłowego określenia przebiegu linii podstawowej i wyznaczenia pola pod krzywą pików topnienia lub krystalizacji. Otrzymany w ten sposób masowy stopień krystaliczności określa całkowity udział fazy krystalicznej po danej przemianie fazowej. Metoda ta nie daje jednak informacji o zmianie zawartości fazy krystalicznej wraz ze zmianą temperatury, czyli niemożliwe jest śledzenie zmian morfologii polimeru. W naszych badaniach zastosowaliśmy metodę wyznaczania stopnia krystaliczności opracowaną przez Mathota [14, 15]. W metodzie tej wykorzystuje się znormalizowane termogramy DSC w postaci zależności ciepła właściwego (c_p) od temperatury zarejestrowane podczas ogrzewania polimeru, aż do jego całkowitego stopienia. Jej zaletą jest możliwość śledzenia zmian stopnia krystaliczności wraz ze zmianą temperatury badanej próbki. Masowy stopień krystaliczności w funkcji temperatury [$w_c(T)$] z założeniem

addytywności entalpii fazy krystalicznej i amorficznej oblicza się z zależności:

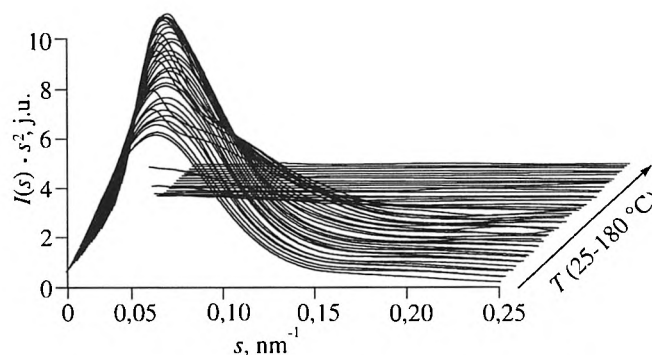
$$w_c(T) = \frac{H_a(T) - H(T)}{H_a(T) - H_c(T)} \quad (7)$$

gdzie: $H(T)$ — entalpia właściwa badanego polimeru, $H_a(T)$ — entalpia wzorca całkowicie amorficznego, $H_c(T)$ — entalpia wzorca całkowicie krystalicznego.

Entalpie odniesienia wielu polimerów można znaleźć w bazie danych „ATHAS” opracowanej przez Wunderlicha [16, 17].

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

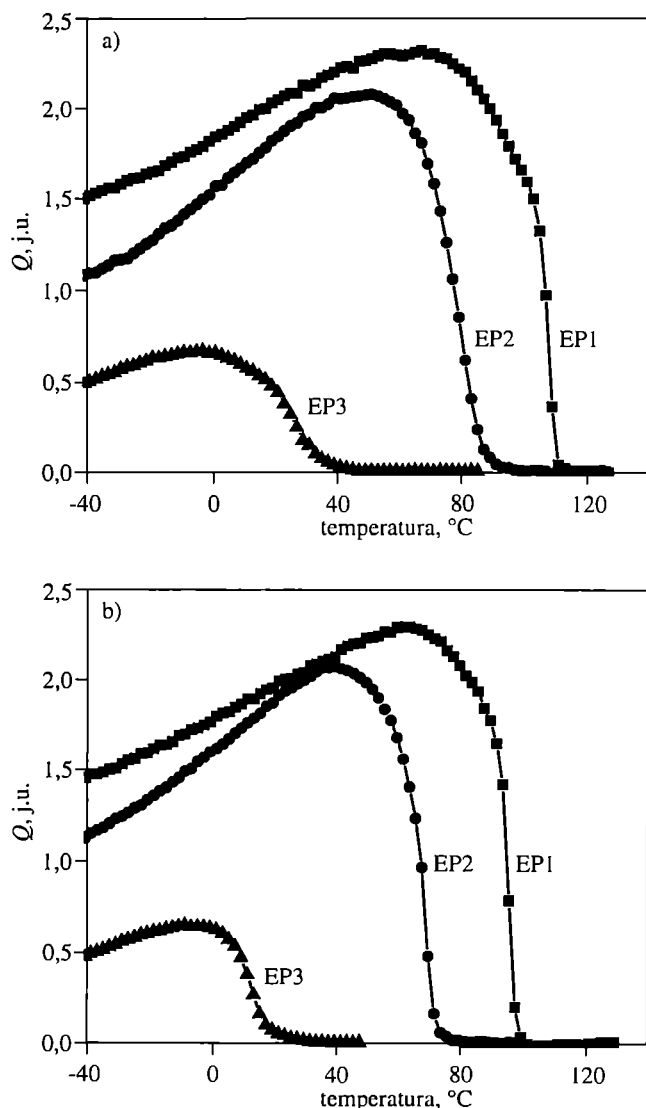
Synchrotronowe badania SAXS wykazały, że w jednorodnych kopolimerach etylen/1-alken występują uporządkowane struktury dwufazowe typu lamelarnego, składające się z lamel krystalicznych przedzielonych warstwami amorficznymi. Przeprowadzając korekcję Lorentza polegającą na pomnożeniu rozkładu natężenia promieniowania przez kwadrat modułu wektora rozpraszania (s^2), otrzymaliśmy jednowymiarowe funkcje rozpraszania $I_1(s) = I(s) \cdot s^2$, przykłady których przedstawia rys. 2 w odniesieniu do próbki EP1 podczas ogrzewania w zakresie temperatury 25—180 °C. Widoczne są



Rys. 2. Krzywe SAXS jednorodnego kopolimeru EP1 (wg tabeli 1) po odcięciu tła i korelacji Lorentza, podczas ogrzewania z szybkością 10 °C/min

Fig. 2. SAXS curves, after background subtraction and Lorentz correction, of homogeneous EP1 copolymer (according to Table 1) during heating at 10 deg/min

tu wyraźne maksima interferencyjne, których intensywność wzrasta w szerokim zakresie temperatury, a równocześnie położenia kątowne maksimów przesuwają się w stronę mniejszych kątów rozpraszania. Większe natężenie promieniowania rozproszonego w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia wynika ze wzrostu różnicy gęstości elektronicznej fazy krystalicznej i amorficznej, zaś przesunięcie położenia kątownych maksimów wskazuje na wzrost uśrednionych odległości pomiędzy lamelami krystalicznymi.



Rys. 3. Inwariant (Q) jednorodnych kopolimerów EP1—EP3 (por. tabela 1) podczas ogrzewania (a) i chłodzenia (b) z szybkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

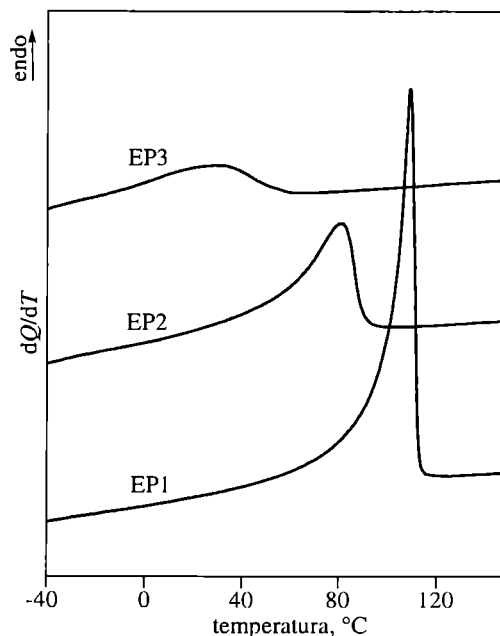
Fig. 3. Invariant (Q) of homogeneous EP1—EP3 copolymers (see Table 1) during: (a) heating at $10\text{ deg}/\text{min}$, (b) cooling at $10\text{ deg}/\text{min}$

Oceniliśmy wpływ udziału rozgałęzień bocznych na temperaturę topnienia, temperaturę krystalizacji oraz stopień krystaliczności próbek EP1, EP2 i EP3 na podstawie zmian inwariantu $Q(T)$ (rys. 3) oraz funkcji $w_c(T)$ obliczonej na podstawie badań DSC. Wraz ze wzrostem temperatury inwariant rośnie osiągając maksimum, a następnie gwałtownie maleje do zera. Jest to efekt spowodowany przeciwnym kierunkiem zmian różnicy gęstości elektronowych fazy krystalicznej i amorficznej $(\rho_c - \rho_a)^2$ oraz wyrażenia $\phi_L(1 - \phi_L)$ występujących w równaniu (2). Wraz ze wzrostem temperatury różnica gęstości elektronowej faz rośnie [18], natomiast wartość wyrażenia $\phi_L(1 - \phi_L)$ maleje. Zatem zależność inwariantu, który zależy od iloczynu tych dwóch elementów, ma uprzednio scharakteryzowany przebieg. Iloczyn

$\phi_L(1 - \phi_L)$ zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury, ponieważ wskutek topnienia fazy krystalicznej maleje stopień krystaliczności (ϕ_L), a jego początkowa wartość jest mniejsza od 0,5.

Wartości temperatury, w których Q osiąga wartość zero w procesie topnienia wynoszą $108\text{ }^{\circ}\text{C}$ w przypadku EP1 i $32\text{ }^{\circ}\text{C}$ w przypadku EP3, a w procesie krystalizacji odpowiednio $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ i $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Wraz ze wzrostem udziału komonomeru, temperatura zarówno topnienia, jak i krystalizacji znacznie maleje, co należy wiązać ze skróceniem poszczególnych sekwencji merów etylenu w łańcuchu głównym, zakłócanych rozgałęzieniami bocznymi pochodzącymi z komonomeru. Na temperaturę krystalizacji wpływa, oprócz długości sekwencji etylenowych, również ich ruchliwość i w związku z tym krystalizacja próbek o dużej zawartości komonomeru zachodzi w niższej temperaturze.

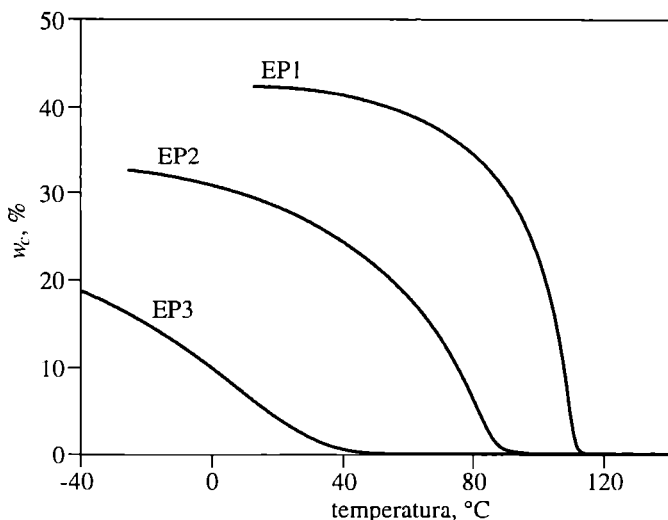
Wpływ udziału rozgałęzień bocznych na strukturę nadcząsteczkową jednorodnych kopolimerów potwierdzają wyniki uzyskane metodą DSC. Wraz ze wzrostem zawartości komonomeru [EP1 \rightarrow EP3 (4,4—24,7 % mol. propenu)], maksima endotermiczne na termogramach DSC (rys. 4) stają się coraz niższe i szersze, a maksymalne wartości temperatury topnienia sukcesywnie maleją.



Rys. 4. Termogramy DSC kopolimerów EP1—EP3 (por. tabela 1) podczas ogrzewania z szybkością $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fig. 4. DSC thermograms of EP1—EP3 copolymers (see Table 1) during heating at $10\text{ deg}/\text{min}$

Przesuwanie się maksimum w stronę coraz niższej temperatury wynika ze zmniejszania średniej grubości lamel krystalicznych, a w konsekwencji ich stabilności termicznej, natomiast wzrost szerokości maksimum świadczy o zwiększającym się rozrzucie grubości lamel.



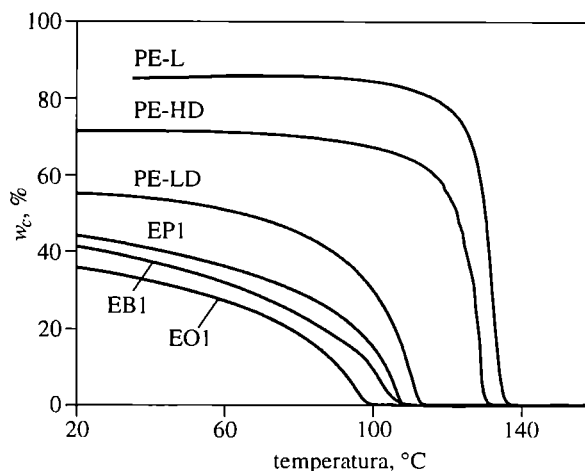
Rys. 5. Wpływ temperatury na masowy stopień krystaliczności (w_c) kopolimerów EP wyznaczony na podstawie termogramów DSC i równania (7)

Fig. 5. Effect of temperature on mass degree of crystallinity (w_c) of EP copolymers, calculated from DSC thermograms and equation (7)

Stosując metodę Mathota [14, 15], na podstawie termogramów DSC próbek EP, wyznaczyliśmy [korzystając z równania (7)] masowy stopień krystaliczności (w_c) kopolimerów. Mianowicie, funkcje $w_c(T)$ przedstawiające zmiany zawartości fazy krystalicznej w trakcie procesu ogrzewania pozwalają na wyznaczenie wartości w_c w dowolnej temperaturze (rys. 5). Stopień krystaliczności kopolimerów maleje monotonicznie wraz ze wzrostem temperatury osiągając wartość zerową w temperaturze zgodnej z temperaturą wyznaczoną na podstawie zmian inwariantu (rys. 3). Maksymalne wartości stopnia krystaliczności $w_{c\text{ maks}}$ wynoszą w przypadku próbek EP1, EP2 i EP3 odpowiednio 43 %, 32 % i 19 %.

Zawartość komonomeru wpływa nie tylko na maksymalną wartość stopnia krystaliczności, ale także na przebieg procesu topnienia. W przypadku zawartości 4,4 % mol. propenu (EP1) temperatura wzrasta do 60 °C, co powoduje nieznaczne zmniejszenie krystaliczności. Podwyższenie temperatury do 100 °C wywołuje znaczne przyspieszenie procesu topnienia, a w przedziale temperatury bliskiej T_m stopień krystaliczności gwałtownie maleje do zera. Próbkę o dużej zawartości propenu (24,7 % mol. — EP3) wykazują bardzo mały stopień krystaliczności, którego zmiany mogą być aproksymowane funkcją liniową w szerokim zakresie temperatury.

Na podstawie przebiegu funkcji $w_c(T)$ można ocenić wpływ rozgałęzień bocznych na kinetykę procesu topnienia. Rysunek 6 przedstawia obliczone funkcje $w_c(T)$ różnych rodzajów polietylenu oraz jednorodnych kopolimerów EP1, EB1 i EO1 o zbliżonych wyjściowych zawartościach komonomerów, lecz różniących się długością rozgałęzień bocznych.



Rys. 6. Wpływ temperatury na masowy stopień krystaliczności (w_c) różnych rodzajów polietylenu oraz kopolimerów etylenu z propenem, butenem lub oktenem; oznaczenia próbek patrz tabela 1

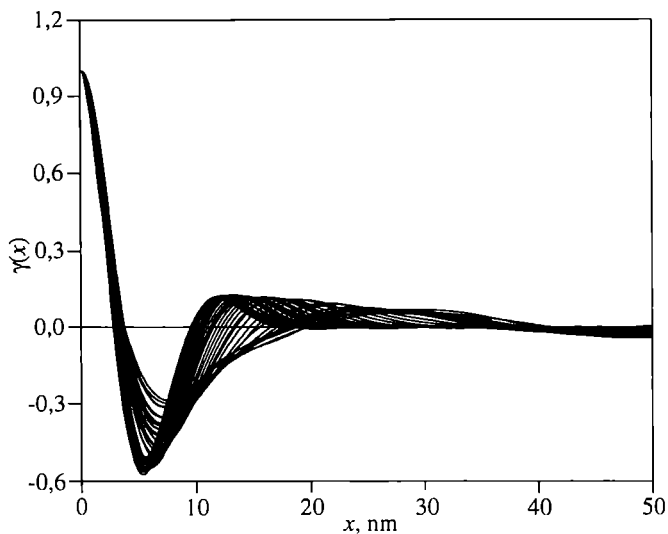
Fig. 6. Effect of temperature on mass degree of crystallinity (w_c) of various types of polyethylene or copolymers of ethylene with propylene, butylene or octylene. Samples denotations — see Table 1

Makrocząsteczka PE-L nie zawiera rozgałęzień bocznych, co umożliwia powstawanie stabilnych krystalitów ($T_m = 135$ °C) o małej liczbie defektów, a udział fazy krystalicznej jest bardzo duży i wynosi 84 %. O stabilności krystalitów PE-L świadczy fakt, że w szerokim zakresie temperatury stopień krystaliczności zmienia się nieznacznie, a topnienie zachodzi w bardzo wąskim przedziale temperatury. Dzięki małej ilości rozgałęzień bocznych PE-HD osiąga wysoki stopień krystaliczności, a zmiany w_c mają podobny przebieg jak w przypadku PE-L.

Statystycznie przypadkowe rozmieszczenie dużej liczby rozgałęzień bocznych o różnych długościach w PE-LD powoduje zmniejszenie zdolności do krystalizacji i zmianę kształtu funkcji $w_c(T)$.

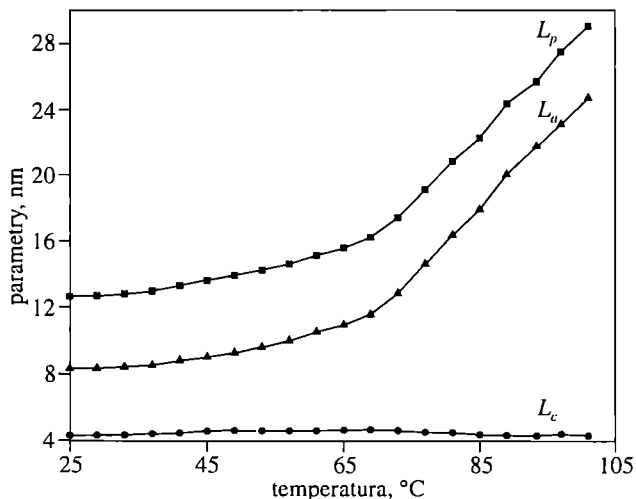
Z przebiegu funkcji $w_c(T)$ próbek EP1, EB1 i EO1 widać, że kopolimery z najdłuższymi łańcuchami bocznymi, czyli EO1, mają najmniejszy stopień krystaliczności. Należy zauważyć, że na w_c oraz kinetykę procesów topnienia i krystalizacji większy wpływ ma udział komonomerów niż długość ich łańcucha. Jednakże należy uwzględnić fakt, że procesy nieizotermicznej krystalizacji oraz topnienia są procesami złożonymi, zależnymi nie tylko od mikrostruktury makrocząsteczki, ale także od szybkości chłodzenia.

Parametry struktury nadcząsteczkowej oraz ich zmiany w procesach nieizotermicznych wyznaczono na podstawie analizy jednowymiarowej funkcji korelacyjnej. Znormalizowane jednowymiarowe funkcje korelacyjne jednorodnego kopolimeru etylen/propen (EP1) ilustruje rys. 7, a wyznaczone z ich przebiegu wartości wielkiego okresu, grubości lamel krystalicznych oraz grubości obszarów amorficznych przedstawia rys. 8.



Rys. 7. Znormalizowane jednowymiarowe funkcje [$\gamma(x)$] kopolimeru EP1

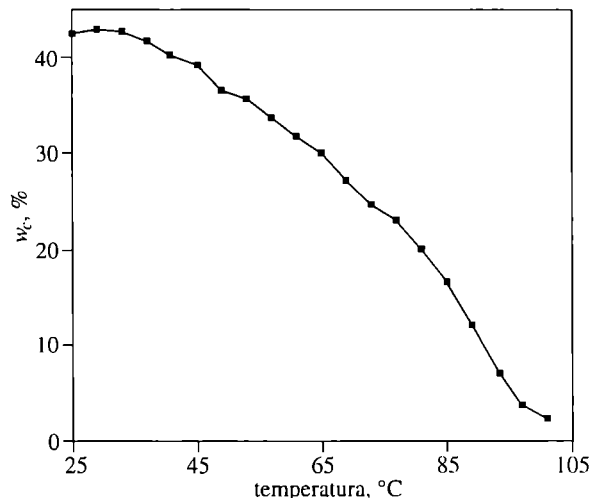
Fig. 7. Normalized one-dimensional correlation functions [$\gamma(x)$] of EP1 copolymer



Rys. 8. Wpływ temperatury na parametry struktury nadcząsteczkowej kopolimeru EP1 podczas ogrzewania; L_p — wielki okres, L_c — grubość lamel krystalicznych, L_a — grubość warstw amorficznych

Fig. 8. Effect of temperature on supermolecular structure parameters of EP1 copolymer during heating: L_p — long period, L_c — crystalline lamellae' thickness, L_a — amorphous layers thickness

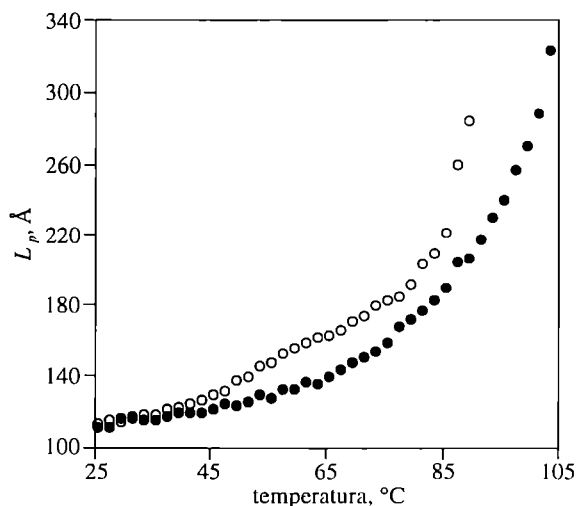
Funkcje korelacyjne mają wyraźne maksima, których położenia wyznaczają wartości wielkiego okresu (L_p). Wzrost temperatury powoduje przesunięcie maksimów w stronę większych wartości odległości w przestrzeni rzeczywistej (x) oraz ich rozmycie, co jest zwłaszcza widoczne w pobliżu temperatury topnienia. Odpowiada to wzrostowi wartości L_p oraz zmianom uporządkowania lamel krystalicznych. Wartość L_p w temp. 25 °C wynosi 12,3 nm i podczas grzania rośnie osiągając 16,2 nm w temp. 75 °C. Powyżej tej temperatury obserwuje się



Rys. 9. Wpływ temperatury na masowy stopień krystaliczności (w_c) kopolimeru EP1 wyznaczony metodą SAXS z równania (4)

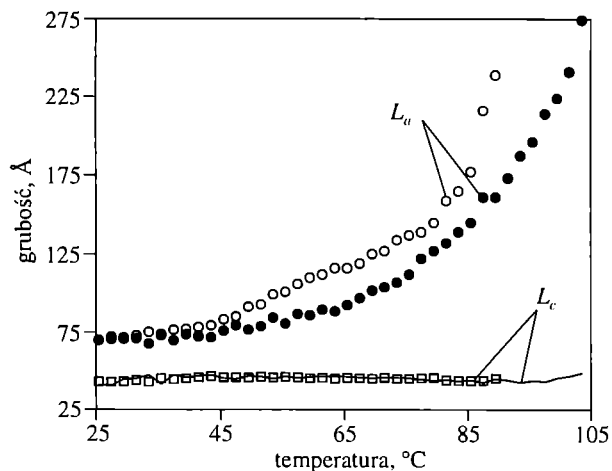
Fig. 9. Effect of temperature on mass degree of crystallinity (w_c) of EP1 copolymer, calculated using SAXS method and equation (4)

gwałtowny wzrost L_p aż do 29,3 nm w temp. 100 °C. Równocześnie wartości L_c zmieniają się bardzo nieznacznie w całym tym przedziale temperatury: od 4,3 do 4,5 nm. Sądzymy, że zmiany wartości L_p wynikają ze wzrostu grubości warstw amorficznych spowodowanego systematycznym topnieniem lamel krystalicznych. Potwierdzają to zmiany w_c wyznaczone metodą SAXS z równania (4) (rys. 9). Stopień krystaliczności wg SAXS maleje monotonicznie w całym badanym zakresie temperatury, a charakter zmian jest taki sam jak wcześniej prezentowanej funkcji $w_c(T)$ obliczonej na podstawie badań DSC (rys. 5). Oznacza to, że nawet w stosunkowo



Rys. 10. Wpływ temperatury na wartość wielkiego okresu (L_p) próbki EO1 w trakcie ogrzewania (●) i chłodzenia (○)

Fig. 10. Effect of temperature on long period (L_p) value of EO1 sample during heating (●) or cooling (○)



Rys. 11. Wpływ temperatury na grubość lamel krystalicznych (L_c) i grubość warstw amorficznych (L_a) w kopolimerze EO1 w trakcie ogrzewania (odpowiednio \bullet , \circ) i chłodzenia (odpowiednio \square , \square)

Fig. 11. Effect of temperature on crystalline lamellae' thickness L_c and amorphous layers thickness L_a of EO1 copolymer during heating (\bullet , \circ , respectively) or cooling (\square , \square , respectively)

niskiej temperaturze zawartość fazy krystalicznej maleje, co w powiązaniu z obserwowanym wzrostem L_p można interpretować jako topnienie lamel krystalicznych o największej liczbie defektów, a tym samym o najmniejszej stabilności termicznej.

Zmiany parametrów struktury układów lamelarnych w EO1 w cyklu chłodzenie—ogrzewanie (rys. 10 i 11) wskazują, że podobnie jak w przypadku EP1 występują bardzo wyraźne zmiany L_p i L_a w funkcji temperatury, a wartość L_c w zakresie temperatury 25—90 °C nie ulega zmianie. Dotyczy to etapu zarówno chłodzenia, jak i ogrzewania. W obu przypadkach grubość L_c jest jednakowa i nieco przekracza 4 nm (40 Å). Nieznaczny wzrost grubości lamel krystalicznych obserwujemy dopiero podczas ogrzewania w temp. >90 °C. Prawdopodobnie dalszy wzrost lamel jest kontynuowany i w wyższej temperaturze, jednakże ograniczona rozdzielczość kątowna pomiarów SAXS nie pozwoliła na potwierdzenie tego przypuszczenia.

Zgodnie z teorią krystalizacji Hoffmana [19, 20], tzw. grubość początkowa lameli (l_g), która jest stabilna i może wzrastać w danej temperaturze, jest określona równaniem:

$$l_g = l^* + \delta l = \frac{2\sigma_e}{\Delta H_f} \left(\frac{T_m^0}{T_m^0 - T} \right) + \delta l \quad (8)$$

gdzie: σ_e — właściwa energia swobodna powierzchni bazowej lamel, ΔH_f — ciepło topnienia na jednostkę objętości kryształu, T_m^0 — równowagowa temperatura topnienia kryształu o nieograniczonych wymiarach, T — temperatura krystalizacji, δl — stała, której wartość w odniesieniu do większości polimerów wynosi 1—4 nm, l^* — grubość lameli będącej w równowadze z fazą amorficzną.

Na podstawie zależności (8) należałoby się spodziewać wzrostu grubości lamel wraz ze wzrostem tempera-

tury. W przypadku badanych kopolimerów zmiany te zachodzą tylko w najwyższej temperaturze, co można wyjaśnić uwzględniając specyfikę ich budowy cząsteczkowej oraz warunki krystalizacji. Jak wykazał Flory [21], obecność jednostek niezdolnego do krystalizacji komonomeru w fazie amorficznej kopolimeru powoduje obniżenie jego równowagowej temperatury topnienia (T_m^c):

$$\frac{1}{T_m^c} = \frac{1}{T_m^0} - \frac{R}{\Delta H_u} \ln p \quad (9)$$

gdzie: ΔH_u — molowe ciepło topnienia komonomeru zdolnego do krystalizacji (w tym przypadku etyleny), p — molowe stężenie komonomeru zdolnego do krystalizacji w fazie amorficznej, R — uniwersalna stała gazowa.

Połączenie równań (8) i (9) daje następującą zależność:

$$\frac{1}{l^*} = \frac{\Delta H_f}{\sigma_e} \left[1 - T \left(\frac{1}{T_m^0} - \frac{R}{\Delta H_u} \ln p \right) \right] \quad (10)$$

lub

$$\frac{1}{l^*} = A - B \cdot T \quad (11)$$

gdzie:

$$A = \frac{\Delta H_f}{\sigma_e} \quad \text{oraz} \quad B = \frac{\Delta H_f}{\sigma_e} \left[\frac{1}{T_m^0} - \frac{R}{\Delta H_u} \ln p \right] \quad (12)$$

Podczas chłodzenia kopolimeru ze stanu stopionego, w najwyższej temperaturze krystalizują najdłuższe sekwencje etylenowe, tworząc najgrubsze kryształy. Gdyby współczynnik B miał stałą wartość w każdej temperaturze, odwrotność grubości równowagowej ($1/l^*$) wzrastałaby liniowo wraz z obniżeniem temperatury. Jednakże gdy temperatura maleje, udział jednostek komonomeru niekrystalizującego (1-alkenu) w fazie amorficznej sukcesywnie wzrasta, ponieważ nie jest on włączany do tworzących się kryształów. Tym samym maleje udział molowy (p) komonomeru zdolnego do krystalizacji, co powoduje wzrost współczynnika B . W rezultacie, w miarę obniżania temperatury zmiany iloczynu $B \cdot T$, zatem również i wartości l^* , są coraz mniejsze. W konsekwencji grubość początkowa (l_g) lamel powstających w zakresie niskiej i umiarkowanej temperatury w nieznanym sposób zależy od temperatury. Dodatkowym czynnikiem zawężającym rozkład grubości lamel jest szybkie chłodzenie kopolimeru podczas krystalizacji. Z tego powodu znaczna część dłuższych sekwencji etylenowych nie zdąży ulec krystalizacji w wysokiej temperaturze i krystalizuje z krótszymi sekwencjami, tworząc kryształy o małej grubości.

WNIOSKI

Badania jednorodnych kopolimerów etylen/1-alken pozwoliły na określenie wpływu udziału i długości rozgałęzień bocznych (zależnych od stężenia i rodzaju

komonomeru) na nanostrukturę omawianych produktów. Wzrost zawartości komonomeru powoduje skrócenie sekwencji etylenu w łańcuchu głównym, co, jak wykazano, w konsekwencji zakłóca proces krystalizacji. W wyniku tego powstają lamelle krystaliczne o stałej grubości, lecz różniące się doskonałością budowy przestrzennej. Uwzględniając znaczne zmiany wielkiego okresu oraz stałą grubość lamel krystalicznych wyjaśniono mechanizm topnienia układów lamelarnych. Stwierdzono, że monotoniczne zmiany stopnia krystaliczności w zakresie kilkudziesięciu stopni wynikają z sukcesywnego topnienia lamel krystalicznych o różnej doskonałości budowy przestrzennej. Ponadto wykazano bardzo dużą czułość metody SAXS, zwłaszcza inwariantu, do oceny zmian struktury nadcząsteczkowej w procesie obróbki termicznej. Dynamiczne badania synchrotronowe w czasie rzeczywistym umożliwiają znacznie szersze niż klasyczne badania statyczne wykorzystanie metody SAXS do określania struktury polimerów na poziomie nadcząsteczkowym. Należy podkreślić, że takie badania umożliwiają śledzenie kształtowania się nanostruktury w nieizotermicznych procesach topnienia i krystalizacji oraz zrozumienie powiązania właściwości fizycznych z parametrami struktury nadcząsteczkowej.

Autorzy dziękują prof. H. Reynaers, dr B. Goderis oraz dr M. H. Koch za umożliwienie wykonania badań synchrotronowych. Praca została wykonana w ramach projektu badawczego 7T08E 02720.

LITERATURA

1. Mathot V. B. F., Fabrie C. M.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1990, **28**, 2487.
2. Hunter B. K., Russel K. E., Scammell M. V., Thompson S. L.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. Ed.* 1984, **22**, 1383.
3. Van den Eynde S., Mathot V. B. F., Reynaers H.: *Polymer* 2000, **41**, 3437.
4. Koch M. H. J., Bordas J.: *Nucl. Instrum. Methods* 1983, **208**, 461.
5. Boulin C. J., Kempf R., Gabriel A., Koch M. H. J.: *Nuclear Instrum. Methods Phys. Res.* 1988, **A269**, 312.
6. Debye P., Buech A. M. J.: *Appl. Phys.* 1949, **20**, 1949.
7. Vonk C. G., Kortleve G.: *Kolloid Z. Z. Polym.* 1967, **220**, 19.
8. Strobl G. R., Schneider M.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1980, **18**, 1343.
9. Goderis B., Reynaers H., Koch M. H. J., Mathot V. B. F.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. Ed.* 1999, **37**, 1715.
10. Porod G.: *Kolloid Z.* 1951, **124**, 83.
11. Ruland W.: *J. Appl. Cryst.* 1971, **4**, 70.
12. Koberstein J. T., Morra B., Stein R. S.: *J. Appl. Cryst.* 1980, **13**, 34.
13. Boulin C., Kempf R., Koch M. H. J., Mc Laughlin S. M.: *Nucl. Instrum. Methods* 1986, **A249**, 399.
14. Mathot V. B. F., Pijpers M. F. J.: *J. Therm. Anal.* 1983, **28**, 349.
15. Mathot V. B. F.: „Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers” (red. Mathot V. B. F.), rozdział 5., Hanser Publishers, Monachium 1994.
16. Wunderlich B.: *Pure Appl. Chem.* 1995, **67**, 1019.
17. Internet: <http://www.utk.edu/~athas>
18. Swan P. R.: *J. Polym. Sci.* 1960, **42**, 525.
19. Hoffman J. D., Davis G. T., Lauritzen J. I.: „Treatise on Solid State Chemistry”, t. 3., Plenum Press, Nowy Jork 1979.
20. Hoffman J. D., Miller R. L.: *Polymer* 1997, **38**, 3151.
21. Flory P. J.: *Trans. Farad. Soc.* 1955, **51**, 848.