

## Badanie w czasie rzeczywistym procesu krystalizacji polietylenu przy zastosowaniu rozpraszania promieniowania synchrotronowego pod małymi kątami

Cz. Ślusarczyk

Zakład Fizyki i Badań Strukturalnych, Instytut Inżynierii Tekstyliów i Materiałów Polimerowych, Akademia Techniczno-Humanistyczna, ul. Willowa 2, 43-309 Bielsko-Biala

Keywords: krystalizacja izotermiczna, polietylen, SAXS, promieniowanie synchrotronowe

\*e-mail: cslusarczyk@ath.bielsko.pl

Krystalizacja jest jednym z najważniejszych procesów kształtujących strukturę i własności materiałów polimerowych. Proces ten, oprócz warunków termodynamicznych określonych głównie przez temperaturę i ciśnienie, silnie zależy od mikrostruktury makrocząsteczek polimerowych. Zasadniczym warunkiem krystalizacji polimeru jest bowiem regularność budowy makrocząsteczki łańcuchowej; polimery izotaktyczne i syndiotaktyczne wykazują zdolność do krystalizacji, podczas gdy ataktyczne nie posiadają tej zdolności. Obecność rozgałęzień w łańcuchu obniża z reguły zdolność polimeru do krystalizacji.

Zgodnie z uznaną i szeroko stosowaną teorią krystalizacji polimerów, opracowaną przez Lauritzena i Hoffmana [1] i opartą na koncepcji wielokrotnego fałdowania makrocząsteczek, proces krystalizacji jest procesem dwuetapowym. W pierwszym etapie, zwanym zarodkowaniem pierwotnym, w wyniku termicznych fluktuacji gęstości lub obecności cząstek obcych substancji w stopionym polimerze tworzą się uporządkowane ugrupowania fragmentów makrocząsteczek, które stają się zarodkami dalszej krystalizacji. W drugim etapie następuje wzrost krystalitów, który odbywa się poprzez przyłączanie segmentów makrocząsteczek do powierzchni bocznych zarodków pierwotnych. Pojedyncze kryształy polimerów mogą się tworzyć podczas krystalizacji z rozcieńczonych roztworów, podczas gdy krystalizacja ze stężonych roztworów i ze stanu stopionego zachodzi na ogół w formie stosów kryształów lamelarnych, składających się z równolegle ułożonych lamel krystalicznych przedzielonych warstwami amorficznymi. Pojedyncza lamela krystaliczna w takim stosie jest równoległością o wymiarach poprzecznych dużych w porównaniu do grubości, która jest rzędu 10 – 30 nm. Obszar amorficzny (interlamelarny) w stosie tworzą pofałdowania łańcuchów, końce i pętle łańcuchów, łańcuchy łączące lamele krystaliczne oraz krótkie rozgałęzienia boczne. W jednorodnym polu temperatury polimeru stosy lamel wzrastają z jednakową prędkością we wszystkich kierunkach, co prowadzi do powstawania agregatów kryształów lamelarnych, zwanych sferolitami. Do momentu wzajemnego zetknięcia się sferolity mają

symetrię kulistą, a ich promień rośnie liniowo z czasem. Po wzajemnym zetknięciu się i utworzeniu granic z sąsiadami, sferolity stają się wielościanami. Sąsiednie lamele w sferolicie rozdziela faza amorficzna zawierająca splątania, odgałęzienia i te fragmenty łańcuchów, które nie wbudowały się w kryształ wskutek odmiennej struktury chemicznej lub konfiguracji.

Polietylen (PE) krystalizuje głównie w dwóch odmianach polimorficznych. Najbardziej rozpowszechnioną odmianą krystalograficzną PE jest odmiana rombowa. Lamelle krystaliczne tej odmiany utworzone są z pofałdowanych makrocząsteczek (ang. *folded-chain crystals*), przyjmujących konformację płaskiego zygżaka. Pod wysokim ciśnieniem, powyżej 360 MPa, PE krystalizuje w stabilnej fazie heksagonalnej [2]. Kryształy tej odmiany utworzone są z rozprostowanych łańcuchów polimerowych (ang. *chain-extended crystals*), co prowadzi do bardzo dużej grubości krystalitów, porównywalnej do długości całkowicie rozprostowanych makrocząsteczek. Faza heksagonalna charakteryzuje się dużym stopniem nieuporządkowania, jej gęstość jest o ok. 8,5 % mniejsza od gęstości w pełni uporządkowanej odmiany rombowej. Słabe oddziaływania w obrębie kryształu fazy heksagonalnej umożliwiają dyfuzję makrocząsteczek wzdłuż ich osi w obrębie kryształu (ang. *sliding diffusion*) [3]. Na skutek tej dyfuzji kryształ odmiany heksagonalnej może w sposób nieograniczony kontynuować wzrost w kierunku osi łańcuchów. Taki mechanizm przyrostu grubości kryształu, traktowany jako element pierwotnej krystalizacji, nazwano „wzrostem przez pogrubianie” (ang. *thickening growth*), w odróżnieniu od pogrubiania uformowanych już lamel podczas wygrzewania (ang. *lamellar thickening*). Proces formowania kryształów z rozprostowaniem łańcuchów jest bardzo powolny i wymaga długich czasów krystalizacji. Zmniejszenie ciśnienia i temperatury prowadzi do transformacji fazy heksagonalnej do formy rombowej.

Stabilność różnych odmian krystalograficznych polimerów zależy nie tylko od parametrów termodynamicznych takich jak ciśnienie i temperatura, ale także od rozmiarów krystalitów. Przejawem tej zależności jest dobrze doświadczalnie udokumentowany, a teoretycznie opisany równaniem Gibbsa-Thomsona [4], fakt zmniejszania się temperatury topnienia kryształów lamelarnych wraz ze zmniejszaniem się ich grubości. Zależność stabilności kryształów polimerowych od ich rozmiarów jest różna dla różnych odmian polimorficznych. Stąd może się zdarzyć, że faza krystaliczna o nieskończeniu dużych rozmiarach, która przy danym ciśnieniu i temperaturze jest niestabilna, dla rozmiarów nanometrycznych staje się stabilna i polimer może krystalizować w tej fazie pomimo, że warunki termodynamiczne są poza reżimem jej stabilności. Dla polietylenu oznacza to, że faza heksagonalna, która, jak wspomniano powyżej, jest stabilna przy wysokich ciśnieniach, może się tworzyć również pod ciśnieniem atmosferycznym we wczesnych etapach procesu krystalizacji, gdy rozmiary krystalitów są niewielkie. W tych warunkach tworząca się faza heksagonalna jest metastabilna i po osiągnięciu odpowiednio dużych

rozmiarów przechodzi w odmianę rombowa. Po raz pierwszy możliwość krystalizacji PE poprzez fazę metastabilną została opisana w 1994 r. przez Kellera i współpracowników [5], a doświadczalnie potwierdzona dopiero w 2006 r. przez Tracza i współpracowników [6], którzy, stosując mikroskopię AFM, zaobserwowali tworzenie się fazy heksagonalnej dla PE krystalizowanego pod ciśnieniem atmosferycznym na powierzchni grafitu pirolitycznego. Badania te miały jednak charakter „statyczny”, tzn. polegały na obserwacji kryształów fazy heksagonalnej uformowanych po skryształowaniu w danych warunkach próbki polimeru.

W prezentowanej pracy przedstawiono wyniki badań procesu krystalizacji izotermicznej polietylenu przy pomocy metody małokątowego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (SAXS). Zastosowanie promieniowania synchrotronowego pozwoliło zbadać ten proces w warunkach dynamicznych i po raz pierwszy zaobserwować w czasie rzeczywistym przebieg krystalizacji PE poprzez metastabilną fazę heksagonalną. W pracy badano przebieg krystalizacji izotermicznej polietylenu wysokiej gęstości (HDPE) o średniej masie cząsteczkowej 77000 g/mol w następujących temperaturach [°C]: 40, 100, 110, 116, 118, 120, 122, 124. Synchrotronowe badania SAXS przeprowadzono przy użyciu podwójnie ogniskowanej kamery X33 w laboratorium EMBL na pierścieniu akumulacyjnym DORIS ośrodka badawczego HASYLAB-DESY w Hamburgu. Proces krystalizacji prowadzono w specjalnie skonstruowanej przystawce pomiarowej, składającej się z dwóch piecyków grzejnych. W jednym z nich próbka polimeru była topiona w temperaturze 200 °C, a następnie przy użyciu odpowiedniego mechanizmu, bardzo szybko umieszczana w drugim piecyku, w którym panowała dana temperatura krystalizacji. Przystawka znajdowała się na linii pomiarowej, co umożliwiło rejestrację krzywych dyfrakcyjnych już po kilku sekundach od umieszczenia próbki w danej temperaturze.

Analiza krzywych SAXS została przeprowadzona za pomocą funkcji rozkładu odległości powierzchni fazowych  $g_1(r)$  (ang. IDF – *interface distribution function*) [7], którą oblicza się, na podstawie zarejestrowanego rozkładu natężenia rozpraszania  $I(s)$ , ze wzoru:

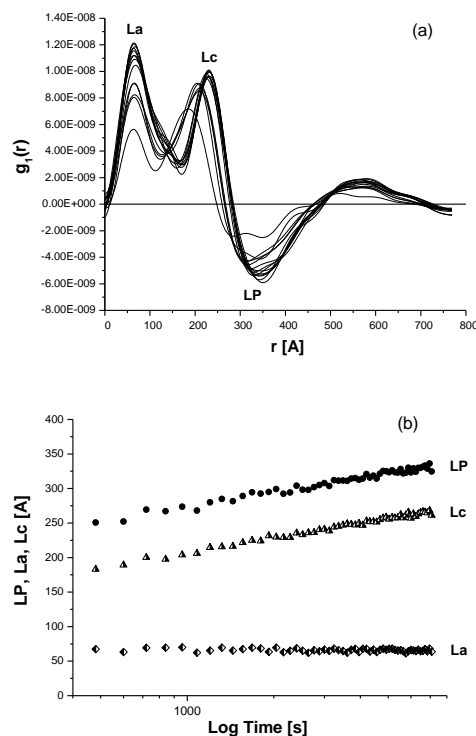
$$g_1(r) = 16\pi^3 \int_0^{\infty} G_1(s) \cos(2\pi rs) ds$$

w którym funkcja  $G_1(s)$  nosi nazwę funkcji interferencyjnej układu lamelarnego (ang. *interference function*) i jest obliczana ze wzoru:

$$G_1(s) = \lim_{s \rightarrow \infty} I(s)s^4 - I(s)s^4$$

W powyższych zależnościach  $s = 2\sin\theta/\lambda$  jest wartością wektora rozpraszania;  $\lambda$  jest długością fali promieniowania rentgenowskiego, zaś  $2\theta$  jest kątem rozpraszania. Dla rzeczywistego układu lamelarnego funkcja  $g_1(r)$  posiada ekstrema, z położenia których bezpośrednio otrzymuje się wartości wielkiego okresu struktury lamelarniej (LP), grubości lamel krystalicznych

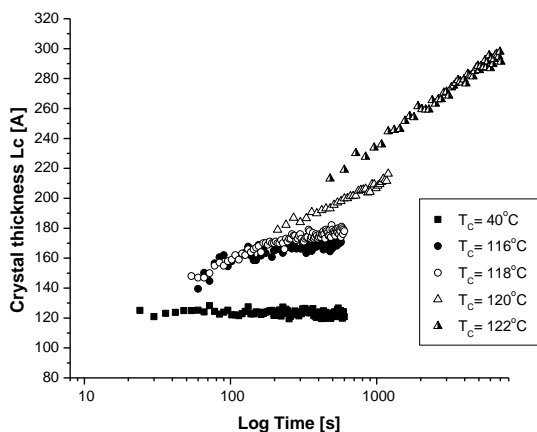
( $L_C$ ) i grubości warstwy amorficznej ( $L_A$ ). Rys. 1a przedstawia ewolucję w czasie funkcji  $g_1(r)$  dla próbki krystalizowanej w temperaturze 122 °C, a Rys. 1b przebieg zmian wielkości charakteryzujących strukturę lamelarną, otrzymanych z funkcji  $g_1(r)$ .



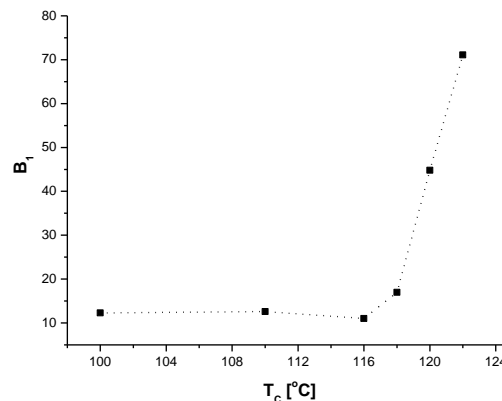
Rysunek 1. (a) Ewolucja funkcji rozkładu odległości powierzchni fazowych  $g_1(r)$  dla PE krystalizowanego w temperaturze  $T_c = 122$  °C; (b) Przebieg zmian w czasie krystalizacji w  $T_c = 122$  °C parametrów struktury krystalicznej: wielkiego okresu LP, grubości lamel krystalicznych  $L_C$ , grubości warstwy amorficznej  $L_A$ .

Zakres zmian grubości lamel krystalicznych zależy silnie od temperatury krystalizacji, co przedstawia Rys. 2. Jak widać z tego rysunku, zależność  $L_C$  od logarytmu czasu krystalizacji jest liniowa, może zatem być opisana równaniem  $L_C = B_1 \log(t) + B_2$ , gdzie współczynnik  $B_1$  związany jest z szybkością przyrostu grubości lamel krystalicznych w trakcie ich powstawania. Wartość współczynnika  $B_1$ , wyznaczona metodą regresji liniowej, zależy od temperatury krystalizacji  $T_c$  (Rys. 3). Dla przykładu  $B_1 = 71,1 \pm 1,1$  w temperaturze  $T_c = 122$  °C, podczas gdy dla  $T_c = 116$  °C wartość  $B_1 = 11,7 \pm 1,7$ . Tak duża różnica w szybkości przyrostu grubości lamel krystalicznych wskazuje na odmienny mechanizm krystalizacji PE w tych temperaturach. Ponieważ duża szybkość zmian grubości lamel krystalicznych wymaga dużej mobilności łańcuchów polimerowych, takiej jaką mają makrocząsteczki PE w fazie heksagonalnej, to wynika stąd, że w temperaturze  $T_c = 122$  °C polimer ten krystalizuje właśnie w tej fazie poprzez mechanizm wzrostu przez pogrubianie (*thickening growth*). W temperaturze  $T_c = 116$  °C natomiast nie obserwuje się tworzenia metastabilnej

fazy heksagonalnej; PE krystalizuje bezpośrednio w stabilnej w tych warunkach odmianie rombowej, a obserwowany przyrost grubości lamel związany jest z typowym, często obserwowanym procesem ich pogrubiania (*lamellar thickening*). Tak więc możliwy jest, przewidziany przez Kellera, przebieg procesu krystalizacji polietylenu w warunkach ciśnienia atmosferycznego, w którym faza heksagonalna tworzy się wcześniej niż stabilna w tych warunkach faza rombowa tego polimeru.



Rysunek 2. Zależność grubości lamel krystalicznych  $L_c$  od logarytmu czasu krystalizacji dla różnych temperatur krystalizacji izotermicznej.



Rysunek 3. Zależność współczynnika  $B_1$  od temperatury krystalizacji izotermicznej  $T_c$ .

- [1] J. D. Hoffman, G. T. Davis, J. I. Lauritzen, *Treatise on Solid State Chemistry* (red. N.B.Hannay, vol.3, Plenum Press, New York 1976).
- [2] G. C. Bassett, *Polymer* **17** (1976) 460.
- [3] M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Keller, H. Kawabata, *J. Macromol. Sci. Phys.* **B31** (1992) 87.
- [4] P. J. Flory, A. Vrij A, *J. Am. Chem. Soc.* **85** (1963) 3548.
- [5] A. Keller, M. Hikosaka, S. Rastogi, A. Toda, P. Barham, P. G. Goldbeck-Wood, *J. Mater. Sci.* **29** (1994) 2579.
- [6] A. Tracz, I. Kucinska, J.K. Jeszka, *Polymer* **47** (2006) 7251.
- [7] J. W. Ruland, *Coll. Polym. Sci.* **255** (1977) 417.
- [8] S. V. Krivovichev, *Angew. Chem.* **53** (2014) 654.