

## Załącznik 2

### AUTOREFERAT

1. Imię i nazwisko: **Andrzej Pawlak**
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej  
Mgr inż., specjalność: fizyka ciała stałego, nadany przez Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Politechniki Łódzkiej w Łodzi, 28 luty 1981 r.  
  
Doktor nauk chemicznych, nadany przez Wydział Chemiczny Politechniki Łódzkiej w Łodzi, 1995 r. (uchwała Rady Wydziału Chemicznego Pł z dnia 10.10.1995 r.) Tytuł rozprawy: Zmiany przestrzennego rozkładu naprężeń mechanicznych wywołane obecnością wtrąceń w polimerach przezroczystych. Promotor: prof. dr hab. Andrzej Gałęski. Praca wyróżniona.
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych:  
Zatrudniony od 1.10.1982 r. do dziś w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, Sienkiewicza 112, Łódź. Przebieg pracy zawodowej: od 1.10.1982 r. fizyk, od 1.1.1985 r. asystent, od 1.1.1991 r. starszy asystent, od 1.1.1993 r. fizyk (2.1996-1.1997 r. staż naukowy w Case Western Reserve University, Cleveland, USA), od 1.1.1999 r. adiunkt., od 1.1.2013 r. specjalista
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 ze zm).

a) Tytuł osiągnięcia naukowego:

**Zbadanie zjawiska kawitacji występującego w polimerach częściowo krystalicznych poddawanych odkształceniu w stanie stałym.**

Osiągnięcie naukowe zostało opisane w cyklu 9 publikacji, które ukazały się drukiem w latach 2005-2013 :

1. A. Pawlak, A. Galeski, "Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity", *Macromolecules*, **38**, 9688-9697 (2005), IF=4.024
2. A. Pawlak, "Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene", *Polymer*, **48**, 1397-1409 (2007), IF=3.065
3. A. Pawlak, A. Galeski, „Cavitation during Tensile Deformation of Polypropylene”, *Macromolecules*, **41**, 2839-2851 (2008), IF=4.407
4. A. Pawlak, A. Galeski, "Cavitation and Morphological Changes in Polypropylene Deformed at Elevated Temperatures", *J. Polym. Sci.,B:Pol. Phys.*, **48**, 1271-1280 (2010), IF=1.300
5. A. Pawlak, A. Galeski, "Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene", *Polymer*, **51**, 5771-5779 (2010), IF=3.829
6. A. Pawlak, A. Galeski, "Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers", *Polimery*, **56**, 627-636 (2011), IF=0.470 (za 2012 r.)
7. A. Pawlak, "Cavitation during deformation of polymers on the example of polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.* **125**, 4177-4187 (2012), IF=1.395

8. A. Pawlak, "Cavitation during tensile deformation of isothermally crystallized polypropylene and high-density polyethylene", Coll. Polym. Sci. **291**, 773-787 (2013), IF=2.161 (za 2012 r.)
9. A. Pawlak, A. Rozanski, A. Galeski, „Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene”, Mechanics of Materials **67**, 104-118 (2013), IF=1.936 (za 2012 r.)

*Mój wkład w powstanie wyżej wymienionych prac wynosił 50-100%. Szczegółowe dane zawarłem w Załączniku 3 - spisie publikacji.*

### **Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.**

Polimery termoplastyczne są grupą polimerów o najszerszym zastosowaniu i skali produkcji wynoszącej ponad 280 mln ton rocznie. Większość z nich to polimery częściowo krystaliczne, takie jak polietylen, polipropylen, poliamid, poli(tlenek metylenu), poli(tereftalan etylenu), polilaktyd. Właściwości tych materiałów zależą w dużym stopniu od budowy wewnętrznej. Budowa wewnętrzna zestalonego polimeru, w tym struktura nadcząsteczkowa, rozmiary lamel, zawartość fazy krystalicznej, wynika zarówno z charakteru makrocząstek (masa cząsteczkowa, grupy boczne, rozgałęzienia) jak i z procesu formowania [1-3]. Wśród właściwości szczególnie istotne są mechaniczne, albowiem wyroby z polimerów praktycznie zawsze poddawane są działaniu sił zewnętrznych i powinny zachowywać się pod ich wpływem zgodnie z oczekiwaniami [4-5]. Mimo, że polimery częściowo krystaliczne są używane od lat i prowadzone były intensywne badania nad procesem ich deformacji i czynnikami go warunkującymi, to nadal stan wiedzy nie jest kompletny i pozostają aspekty wymagające wyjaśnienia [6-8]. Podstawową przyczyną niepełnego stanu wiedzy jest wspomniana skomplikowana i różnorodna budowa wewnętrzna polimerów, utrudniająca analizę, gdzie w strukturze typowo występują zarówno elementy krystaliczne w postaci lameli jak i faza amorficzna, często razem tworzące większe struktury sferolityczne.

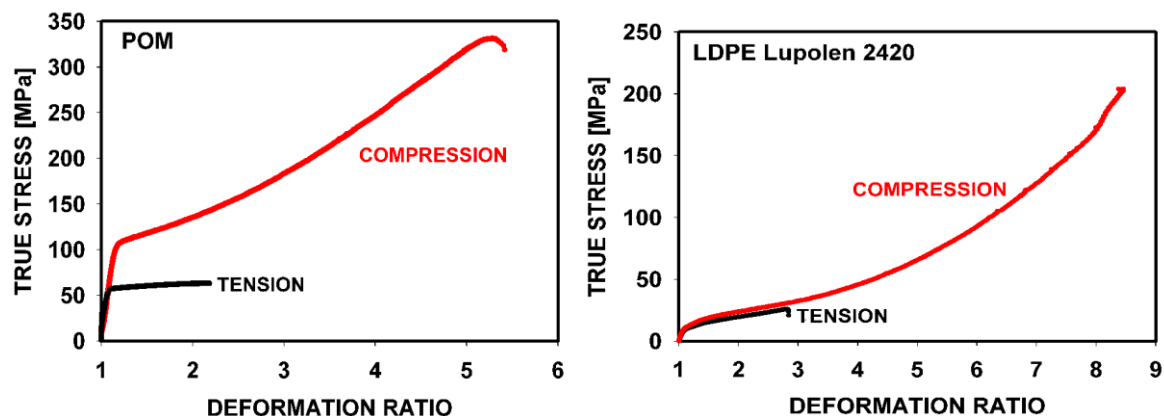
Do zjawisk zaobserwowanych w minionych latach, ale nie dostatecznie zanalizowanych należało występowanie w niektórych polimerach zjawiska kawitacji, rozumianego jako wytworzenie dużej liczby kawitacji (dziur) wewnątrz polimeru, podczas jego odkształcania w stanie stałym. Pierwsze obserwacje powstawania dziur pochodziły już z lat 70-tych XX wieku [9-15]. Obszerne omówienie późniejszych doniesień literaturowych, w których wspomniano o kawitacjach zawiera praca [H 6], jednakże we wszystkich powyższych publikacjach temat powstawania kawitacji był traktowany marginalnie.

Ponieważ nie było określone kiedy dochodzi do zjawiska kawitacji, w jakich materiałach, jaki jest mechanizm powstawania kawitacji, dlatego nie wszystkie polimery kawitują, na ile charakter oraz warunki odkształcania (szybkość, temperatura) wpływają na powstawanie dziur i czy fakt utworzenia licznych dziur zmienia właściwości polimeru, dlatego też w 2004 r. zainicjowałem badania nad tym zjawiskiem. Wydawało się, że zagadnienie powstawania kawitacji jest interesujące nie tylko jako problem naukowy do rozwiązania, ale ma również istotne znaczenie praktyczne w inżynierii materiałów, szczególnie tworzyw sztucznych. Tworzenie się kawitacji wpływa bowiem na przebieg deformacji polimerów. Potwierdziło się to w trakcie badań, albowiem po zrozumieniu przyczyn zjawiska wiadomo jak je kontrolować, a więc możliwa jest modyfikacja właściwości mechanicznych

materiałów. Wyniki prac prowadzonych w latach 2004-2012 opisane zostały w cyklu publikacji [H1-H9], stanowiących osiągnięcie naukowe będące podstawą mojego wniosku habilitacyjnego.

W pierwszej publikacji [H1], która ukazała się w 2005 r., przedstawione zostały wyniki badań właściwości mechanicznych szeregu wybranych polimerów częściowo krystalicznych, poddawanych dwóm rodzajom odkształcania: jednoosiowemu rozciąganiu, oraz ściskaniu z więzami bocznymi. Przebadanymi polimerami były: poli(tlenek metylenu) (POM), polipropylen (PP), poliamid 6 (PA6), polietylen dużej gęstości (HDPE), trzy polietyleny małej gęstości (LDPE) i kopolimer etylenowo-oktenowy (EOC). Wybrane polimery charakteryzowały się różną zdolnością do krystalizacji, prowadzącą do odmiennej struktury wewnętrznej, natomiast wszystkie miały temperaturę zeszklenia fazy amorficznej znacznie poniżej temperatury odkształcania. Pozwalało to na względną łatwość deformacji tej fazy i polimeru jako całości. Wtryśnięte kształtki polimerów poddawane były odkształcaniu ze stałą chwilową szybkością deformacji, w rozciąganiu przy użyciu maszyny wytrzymałościowej oraz w ściskaniu w tzw. kanale z tłokiem, zapewniającym więzy boczne i jeden swobodny kierunek wypływu zdeformowanego polimeru. Wraz ze współautorem wykazałem, że wyniki obu testów można po przeliczeniach porównywać ze sobą.

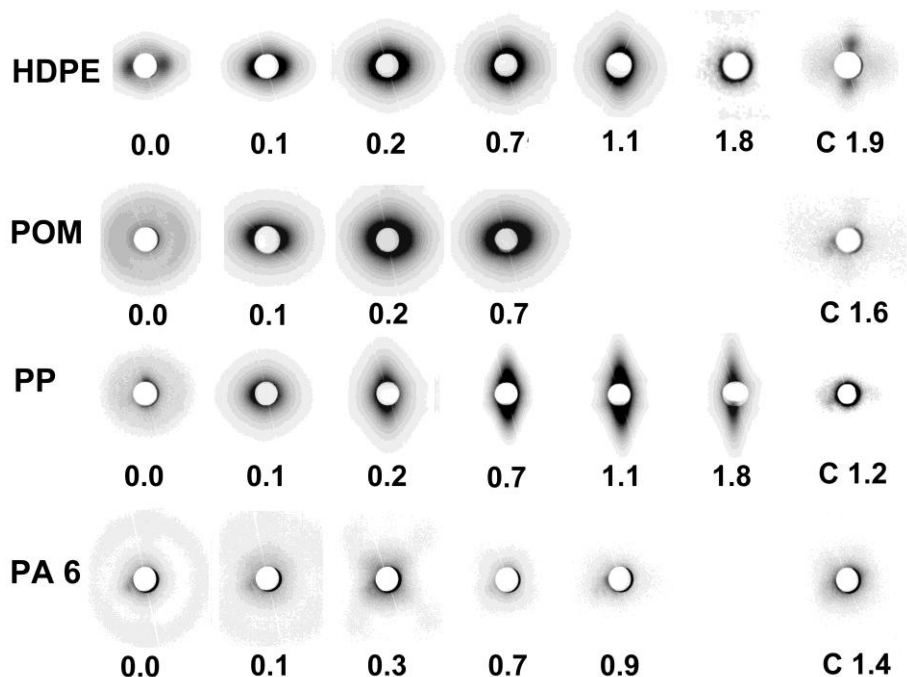
Porównanie właściwości mechanicznych podczas rozciągania i ściskania z więzami bocznymi pokazało, że o ile właściwości sprężyste badanego polimeru są w obu rodzajach deformacji podobne, to począwszy od granicy plastyczności mogą występować znaczne różnice. POM, PP, HDPE i PA6 osiągały wcześniej (tj. przy mniejszym odkształceniu i naprężeniu) granicę plastyczności podczas rozciągania niż podczas ściskania (rys. 1). Ściskane polimery z tej grupy były zdolne do uzyskiwania większych naprężeń podczas dalszej deformacji, co można tłumaczyć zachowaniem zapętleń



Rys. 1. Zależności naprężenie rzeczywiste (true stress)-stopień odkształcenia (deformation ratio) dla wybranych polimerów: poli(tlenku metylenu)(POM) i polietyleny małej gęstości (LDPE), reprezentujących różne zachowanie podczas jednoosiowego rozciągania (tension) i podczas ściskania z więzami bocznymi (compression). Rysunek na podstawie [H1].

łańcuchów makrocząstek podczas ściskania i ich rozplątaniem w procesie rozciągania. W przypadku innych badanych polimerów, tj. LDPE i EOC, krzywe naprężenie-odkształcenie zarejestrowane podczas rozciągania i ściskania z więzami bocznymi wyglądały w dużym zakresie bardzo podobnie. Polimery te, jak pokazały badania krystaliczności, zawierały kryształy o mniejszej odporności mechanicznej (tj. przy mniejszym naprężeniu osiągały granicę deformacji plastycznej).

Pomiary rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS), ocena przejrzystości zdeformowanych próbek, oraz pomiary gęstości pokazały, że w POM, PP, HDPE (ale nie w PA6) doszło do zjawiska kawitacji podczas rozciągania. W kawitujących polimerach znacznie intensywniejsze było rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego. Widoczne było też pobielenie próbek tych tworzyw, świadczące o rozpraszaniu światła. Ponadto materiały te charakteryzowały się obniżeniem gęstości po deformacji. Zjawiska te - dokumentujące proces kawitacji - występowały jedynie podczas rozciągania i tylko w wyżej wymienionych polimerach. Powstawanie dziur nie zostało zaobserwowane podczas ściskania badanych materiałów. Badania rentgenowskie pozwoliły na ustalenie, że kawitacje widoczne są bezpośrednio po osiągnięciu granicy plastyczności, przy odkształceniu rzeczywistym ok. 0.1 (rys. 2). Jest to zgodne z doniesieniami literaturowymi [16-19]. Wzrost intensywności sygnałów rozproszeniowych z odkształceniem wskazywał na zwiększanie się liczby nanometrowych kawitacji. Jednak dla bardzo dużych odkształceń rzeczywistych (ok. 1.8) obserwowano zmniejszenie rozproszenia, co można tłumaczyć zwiększaniem się rozmiarów dziur przez co wykraczają one poza zakres wykrywania metodą SAXS obiektów rozpraszających, wynoszący ok. 60 nm. Oceniono, że przy odkształceniu rzeczywistym 1.1 średni rozmiar poprzeczny elipsoidalnych dziur wynosi 22-40 nm i jest największy dla polietylenu o dużej gęstości.



Rys. 2. Obrazy rozproszeniowe SAXS potwierdzające powstawanie kawitacji w jednoosiowo rozciąganych: HDPE, POM i PP oraz nie wskazujące na powstawanie kawitacji w PA 6. Liczby określają odkształcenie rzeczywiste, mierzone lokalnie. Prawa kolumna (C) pokazuje analogiczne obrazy dla polimerów ściskanych w kanale z tłokiem. Kierunek odkształcania przy rozciąganiu i swobodnego wpływu przy ściskaniu – horyzontalny [H1].

Dla lepszego zrozumienia procesu kawitacji dokonano oceny warunków prowadzących do tego zjawiska. Wiadomo było, że kawitacje powstają w fazie amorficznej, przy odkształceniach bliskich granicy plastyczności na skutek działania ujemnego ciśnienia (trójwymiarowego, rozciągającego) i że ujemne ciśnienie, przy którym tworzą się kawitacje w stopionych polimerach wynosi od -3.5 do -20 MPa [20,21]. Można przyjąć, że dla powstania kawitacji w fazie amorficznej w

stanie stałym powinny wystąpić zbliżone ciśnienia. Obliczenia pokazały, że warunki te są spełnione przy odkształceniu równym granicy plastyczności dla PA6, POM, PP i HDPE, ale nie dla LDPE i kopolimeru etylenowo-oktenowego, dla których naprężenie na granicy plastyczności wynosiło tylko 5.5-9.9 MPa.

Obserwacje powyższe i istniejący stan wiedzy na temat mechanizmów deformacji plastycznej polimerów pozwoliły na wnioskowanie, że podczas deformacji rozciągającej możemy mieć do czynienia z dwoma konkurencyjnymi procesami: kawitacją i odkształceniem plastycznym kryształów na drodze poślizgów łańcuchów wewnątrz lameli. Jeżeli kryształy w polimerze są duże (grube) i mało zdefektowane to naprężenie inicjacji ich deformacji plastycznej jest znaczne (np. 22-25 MPa dla najłatwiejszego poślizgu w PP [22]) i większe niż naprężenie charakteryzujące wytrzymałość fazy amorficznej (ok. 10-19 MPa). Wtedy ze wzrostem naprężenia dochodzi w polimerze do rozerwania fazy amorficznej i powstawania kawitacji. Do zaistnienia zjawiska kawitacji jest niezbędny nie tylko odpowiedni poziom naprężeń, ale także ich charakter, tj. wystąpienie trójwymiarowych naprężeń rozciągających. Dlatego też nie kawitują polimery poddawane ścisnaniu. Ponieważ kawitacje tworząc się w pobliżu kryształów (lameli) zmieniają raptownie lokalny stan naprężeń, może to powodować uaktywnienie się dyslokacji w kryształach i wcześniejszy (przy mniejszym naprężeniu) proces deformacji plastycznej kryształów. Wpływ powstawania dziur na sąsiednie lamele powoduje, że obserwowane makroskopowe naprężenie na granicy plastyczności (będące miarą wytrzymałości kryształów, granicą ich deformacji plastycznej) jest mniejsze w polimerach rozciąganych niż ściskanych.

Inna sytuacja występuje w tych polimerach, które mają cienkie, zdefektowane kryształy, o niewielkim naprężeniu inicjacji deformacji plastycznej. Wtedy ze wzrostem naprężenia zewnętrznego działającego na polimer dochodzi do ich odkształcenia plastycznego przy poziomie naprężeń niższym od granicy wytrzymałości fazy amorficznej, bez wystąpienia kawitacji w fazie amorficznej. Dlatego też przebieg deformacji podczas rozciągania i ściskania był podobny w polietylenach o małej gęstości, czy kopolimerze etylenowo-oktenowym.

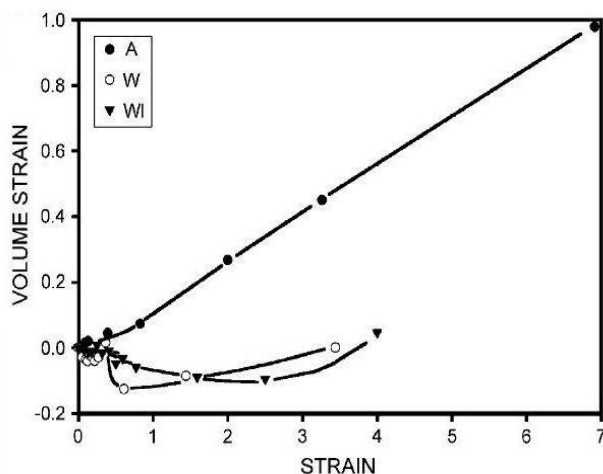
Osobnego wytłumaczenia wymagało, dlaczego w poliamidzie 6, charakteryzującym się wytrzymałymi kryształami i mniejszymi naprężeniami podczas rozciągania w stosunku do ściskania, nie zauważono kawitacji, ani w postaci pobielenia ani podczas badań rozpraszania promieniowania rentgenowskiego. Dla wyjaśnienia tego przeanalizowany został sam przebieg procesu tworzenia dziur. Nowo powstająca nanometrowa kawitacja ma tendencję do zamknięcia się wskutek działania napięcia powierzchniowego, które musi być zrównoważone przez obecne lokalnie ujemne ciśnienie. Zakładając, że rozmiar kawitacji odpowiada grubości fazy amorficznej i biorąc do obliczeń znane wartości napięcia powierzchniowego wyliczona została dla każdego z polimerów wartość ciśnienia powyżej którego kawitacja stanie się stabilna i będzie mogła rosnąć. Następnie porównano to ciśnienie z lokalnym ciśnieniem istniejącym w polimerze w chwili osiągnięcia granicy plastyczności, tj. wtedy kiedy kawitacje są obserwowane po raz pierwszy. Okazało się, że ciśnienie lokalne przekracza wartość graniczną, tj. stabilizuje kawitacje, w przypadku poli(tlenku metylenu), polipropylenu i polietylenu dużej gęstości, ale nie w przypadku poliamidu (gdzie wynosi -28 MPa, przy ciśnieniu stabilizacji kawitacji -33.6 MPa) i tym bardziej nie dla polimerów nie kawitujących. Tłumaczy to zachowanie poliamidu. Na granicy plastyczności powstają w nim niestabilne dziury, szybko zamykające się i przez to niewykrywalne metodami pomiarowymi, ale wpływające na obserwowane właściwości mechaniczne poliamidu. Należy nadmienić, że ślady obecności takich kawitacji

obserwowali wiele lat temu Gałęski i inni [23], w postaci miejsc o większej gęstości rodników, reagujących z  $\text{OsO}_4$ .

Stwierdzenia dotyczące przyczyn powstawania kawitacji i ich wpływu na dalszą deformację zawarte w pracy [H1] znalazły akceptację i potwierdzenie w pracach innych badaczy [24,25]. Jeden z ważniejszych wniosków z pracy [H1] dotyczył istnienia dwóch mechanizmów możliwych do zainicjowania podczas jednoosiowego rozciągania polimerów: deformacji plastycznej kryształów i kawitacji w fazie amorficznej. Wniosek ten wynikał z porównania zachowania szeregu polimerów, ale wskazywał równocześnie, że deformacja jednego, wybranego polimeru może zachodzić z wytworzeniem kawitacji lub bez nich, w zależności od istniejącej struktury wewnętrznej. Struktura ta, a więc i relacje między naprężeniem kawitacyjnym, a naprężeniem inicjacji deformacji plastycznej kryształów, mogą być zmieniane w kontrolowany sposób w procesie zestalania polimerów. Stało się to motywacją do dalszych badań, prowadzonych z wybranym polimerem – polietylenem o dużej gęstości – których wyniki zostały opisane w pracy [H2]. Próbkę polietylenu do badań mechanicznych zostały przygotowane techniką prasowania na gorąco, poprzez krystalizację polimeru ze stopu z różnymi szybkościami ochładzania: wolno- na powietrzu, szybciej- w wodzie i bardzo szybko- w wodzie z lodem. Sposób ochładzania wpływał na warunki krystalizacji, a więc na stopień krystaliczności oraz grubość i zdefektowanie kryształów. Oprócz próbek przygotowanych poprzez prasowanie wytworzono z tego samego materiału kształtki przy użyciu wtryskarki. Kształtki wtryskowe zwykle charakteryzują się obecnością warstwy powierzchniowej, tzw. skórki, o strukturze odbiegającej od jednorodnego wnętrza. Pozwoliło to na zbadanie jak lokalna morfologia wpływa na zachodzenie zjawiska kawitacji.

Zgodnie z przewidywaniami w przypadku próbek prasowanych zarówno krystaliczność jak i grubość kryształów malały ze wzrostem szybkości ochładzania podczas zestalania, tj. były największe przy zastosowaniu chłodzenia na powietrzu (78-80% i 21-22 nm) a najmniejsze przy ochładzaniu polimeru w wodzie z lodem (68-69%, 13-18 nm). Również poprzeczne wymiary kryształów mierzone metodą rentgenowską [26] w kierunku prostopadłym do płaszczyzny (200), wykazywały tę samą tendencję, tj. malały z 24.3 do 19.7 nm. Badania procesu odkształcenia podczas jednoosiowego rozciągania pokazały, że naprężenie na granicy plastyczności ma najmniejszą wartość dla próbek ochładzanych najszybciej, a więc tych o najmniejszej krystaliczności. Polietylen o największej krystaliczności pokazywał tendencję do większej lokalizacji deformacji w postaci tzw. szyjki, i przy porównywalnych odkształceniach makroskopowych (inżynierskich) odnotowywałem w nim największe odkształcenia lokalne. Oprócz odkształceń lokalnych mierzone były, poprzez rejestrację techniką wideo rozmiarów próbek w trzech kierunkach, zmiany lokalnej objętości w najbardziej odkształconej części badanego polimeru. Z literatury wiadomo, że jeśli dochodzi do wzrostu lokalnej objętości, to najczęściej przyczyną są zniszczenia wewnątrz polimeru: dziury, pęknięcia, rysy naprężeniowe [27-29]. W przypadku polietylenu skryształizowanego na trzy różne sposoby wzrost objętości widoczny był tylko w polimerze posiadającym najgrubsze kryształy i największą krystaliczność. W tym materiale objętość rosła z deformacją, poczynając od granicy plastyczności, a jej podwojenie obserwowano przy odkształceniu lokalnym ok. 7 (rys. 3).

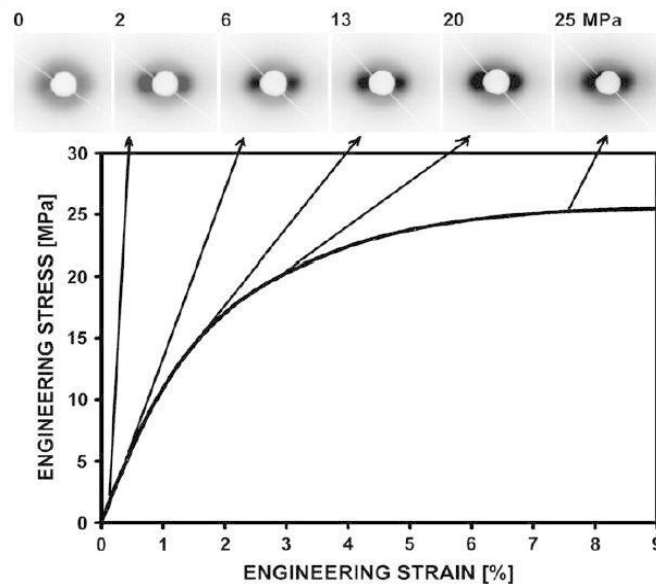
Zachodzenie zjawiska kawitacji potwierdzono badaniami rentgenowskimi (SAXS). Intensywne rozpraszanie promieniowania występowało dla próbki ochładzanej na powietrzu, niewielkie (tj. ślady kawitacji) w polietylenie schładzanym w wodzie, natomiast nie było rozproszenia w polietylenie schładzanym w wodzie z lodem. W tym ostatnim przypadku kawitacje nie powstały.



Rys. 3. Zmiana objętości (volume strain;  $\Delta V/V_0$ ) w najbardziej zdeformowanej części próbki HDPE, w funkcji odkształcenia (strain) dla próbek różnie zestalonych ze stopu: A- przez chłodzenie na powietrzu, W- przez chłodzenie w wodzie, WI- przez chłodzenie w wodzie z lodem [H2].

W polietylenie krystalizowanym z ochładzaniem na powietrzu elipsoidalne kawitacje były obserwowane techniką rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami (SAXS) przy odkształceniach lokalnych powyżej granicy plastyczności (0.13). Ponieważ z drugiej strony zaobserwowałem wpływ zjawiska kawitacji na naprężenie na granicy plastyczności, więc wytłumaczyłem to powstawaniem dziur wewnątrz polimeru przy odkształceniach nieco mniejszych niż granica plastyczności, ale na tyle małych rozmiarach, że były niestabilne, zamykały się pod wpływem napięcia powierzchniowego i przez to choć uczestniczyły w procesie deformacji nie były widoczne w badaniach SAXS prowadzonych po teście deformacji. Obserwowalne duże, stabilne kawitacje były początkowo zorientowane prostopadłe do kierunku deformacji, po czym ulegały reorientacji przy odkształceniach lokalnych 2.1-4.5, stając się wydłużonymi w kierunku deformacji. Ocena rozmiarów kawitacji, poprzez wyznaczenie z badań rentgenowskich promienia żyracji, wskazała na obecność w zakresie pomiarowym trzech populacji dziur o promieniach 4-5, 6-8 i 9-11 nm.

W publikacji [H2] opisałem też obserwacje pokazujące, że przebieg zjawiska kawitacji zależy od uporządkowania lameli w polimerze. Warstwa zewnętrzna wtryskowych kształtek polietylenu nie miała struktury drobno sferolitycznej, typowej dla wnętrza próbki, ale wysoce uporządkowaną strukturę lamelarną. W takim materiale pod wpływem przyłożonej siły dochodziło do zwiększenia odstępów między lamelami, skupienia deformacji w fazie amorficznej i bardzo wczesnej kawitacji, już przy odkształceniu 0.0015 (0.15%) i naprężeniu 2 MPa (rys. 4). Pokazałem, poprzez usunięcie warstwy powierzchniowej, że w objętości kształtek wtryskowych kawitacje nie występowały przy naprężeniu 13 MPa. Dokonana analiza sygnałów SAXS wskazała, że kawitacje w objętości wtrysniętej kształtki polietylenowej tworzą się później, przy odkształceniu 0.3-0.4. W skórcie natomiast po przekroczeniu granicy plastyczności powstają nowe kawitacje. Powyższe obserwacje potwierdzone zostały pomiarami zmian objętości.



Rys. 4. Ewolucja obrazów rozproszeniowych SAXS ze wzrostem naprężenia (engineering stress) i odkształcenia (engineering strain) dla wtryskowej kształtki HDPE. Na obrazach SAXS kierunek rozciągania – poziomy. Rozproszenie na kawitacjach, powstających w warstwie powierzchniowej jest widoczne już przy naprężeniu 2 MPa [H2].

Ponieważ kawitacje powstają w fazie amorficznej, pomiędzy elementami krystalicznymi-lamelami, można było przypuszczać, że na ich kształt i obserwowaną reorientację wpływają procesy plastycznej deformacji struktury krystalicznej, prowadzące do opisanej w literaturze transformacji struktury sferolitycznej w fibrylną [6-8]. Badania przeprowadzone metodą rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod dużymi kątami (WAXS) unaocznily, że w warstwie powierzchniowej kształtek wtryskowych początkowa struktura lamelarna jest zachowana do granicy plastyczności, po czym dochodzi do procesu fragmentacji lameli, a przy odkształceniu lokalnym 1.8 do przekształcenia części kryształów fazy ortorombowej w fazę jednoskośną oraz nieco później do fibrylizacji struktury. W objętości polimeru po przekroczeniu granicy plastyczności obserwowane było uaktywnienie się poślizgów wewnątrz lamelarnych w tym samym zakresie odkształceń, w którym doszło do kawitacji. Podobnie jak w warstwie powierzchniowej, przy odkształceniach powyżej 1.8 odnotowano pojawienie się struktury fibrylnej. Stwierdzono, że początek przekształcenia struktury lamelarniej w fibrylną odpowiada momentowi reorientacji kawitacji, czyli że reorientacja jest spowodowana zmianami w polimerze w otoczeniu kawitacji.

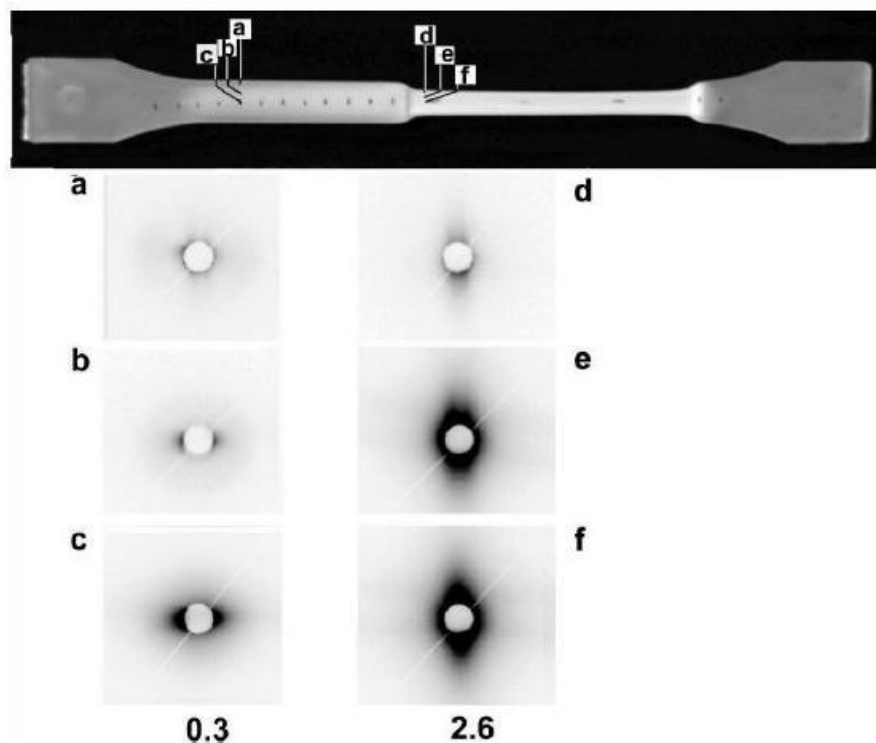
Publikacja [H2] pokazała, że na przebieg zjawiska kawitacji ma wpływ struktura polimeru, wytworzona w procesie zestalania ze stopu, tj. grubość i stopień zdefektowania kryształów oraz organizacja w objętości polimeru. Wskazano też, że skala zjawiska może być duża i prowadzić do podwojenia objętości zdeformowanego fragmentu polimeru. Rozmiar i orientacja dziur zależą od struktury polimeru w ich otoczeniu.

Badania nad zjawiskiem kawitacji rozszerzono na kolejny polimer – polipropylen, gdzie najpierw w pracy [H3] określono jaki wpływ ma masa cząsteczkowa. Wybrane zostały dwa podobne polipropyleny, ale o różnych masach cząsteczkowych. W procesie zestalania zachowując zbliżoną strukturę fazy krystalicznej (stopień krystaliczności, grubość lameli) uzyskano, wskutek różnicy w długości makrocząstek, fazy amorficzne różniące się stopniem zapętlenia. Ponieważ przedmiotem



badan były próbki wtryskowe, o strukturze zmieniającej się w sposób ciągły od powierzchni do centrum, uzyskano też możliwość prześledzenia jak przebiega kawitacja w obszarach o różnej lokalnej morfologii, od dużych sferolitów w centrum do drobnokrystalicznej struktury w pobliżu powierzchni.

Badania właściwości mechanicznych polipropylenów o masach cząsteczkowych  $2.5 \cdot 10^5$  i  $4.0 \cdot 10^5$  g/mol pokazały zbliżone wartości naprężeń inżynierskich przy tych samych odkształceniach inżynierskich, ale większe odkształcenia lokalne w polimerze o mniejszej masie cząsteczkowej. Polimer ten charakteryzował się też większym przyrostem lokalnej objętości, co wskazało na intensywniejszą kawitację w materiale o mniej zapętlonej fazie amorficznej. Zjawisko kawitacji w polipropylenie pojawiało się przed osiągnięciem granicy plastyczności. Najpierw widoczne było jako zbielenie- w centralnej części kształtki wtryskowej, tam gdzie były największe sferolity i mniej zdefektowane kryształy. Do momentu osiągnięcia granicy plastyczności kawitacje pojawiły się w prawie całej objętości polimeru. Jednak w warstwie powierzchniowej, grubości ok. 0.5 mm, kawitacje zostały zaobserwowane dopiero przy bardzo dużym odkształceniu lokalnym, przekraczającym 2.6 (rys. 5). Badania rentgenowskie (SAXS) potwierdziły, że najwięcej dziur powstaje w centralnej części kształtek. W obu polipropylenach ewolucja kształtu dziur przebiegała podobnie, tj. najpierw były one



Rys. 5. Obrazy rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami zarejestrowane w różnych miejscach (a-f) zdeformowanej kształtki wtryskowej z polipropylenu o masie cząsteczkowej  $4.0 \cdot 10^5$  g/mol. Liczby wskazują lokalne odkształcenie. Widoczne różnice w rozproszeniu, wskazują na różną intensywność zjawiska kawitacji [H3].

wydłużone prostopadle do kierunku deformacji, po czym przy odkształceniu ok. 1.0-1.2 następowała reorientacja w kierunku deformacji, spowodowana, podobnie jak w przypadku polietylenu, orientacją i przekształceniem sąsiadujących lameli. Po reorientacji nie obserwowano powstawania dodatkowych kawitacji aż do odkształcenia lokalnego ok. 4, powyżej którego został odnotowany dalszy wzrost objętości polimeru, wskazujący na ponowną aktywację procesu kawitacji. Nano

kawitacje powstające w warstwie powierzchniowej przy dużych odkształceniach były od razu wydłużone w kierunku deformacji.

Przeprowadziłem też obserwacje, czy dziury powstałe w polipropylenie mogą zaniknąć po deformacji, na skutek zajścia w materiale relaksacji. Okazało się, że jest to możliwe przy niedużych odkształceniach. Jeżeli deformacja była ograniczona do granicy plastyczności i polimer po odjęciu siły uległ relaksacji, to kawitacje z wyjątkiem niektórych dużych w centrum próbki ulegały zamknięciu, co było widoczne jako zanik pocielenia i brak rozproszenia promieniowania rentgenowskiego. Przeanalizowane zostało także, jaka część odkształcenia i od jakiej wartości ma charakter nieodwracalny. Stwierdzono, że pojawiająca się od granicy plastyczności składowa nieodwracalna odkształcenia wynika najpierw z poślizgów lamelarnych w kryształach, jednak jej szybki wzrost przy większych odkształceniach jest w większości rezultatem zachodzenia procesu kawitacji.

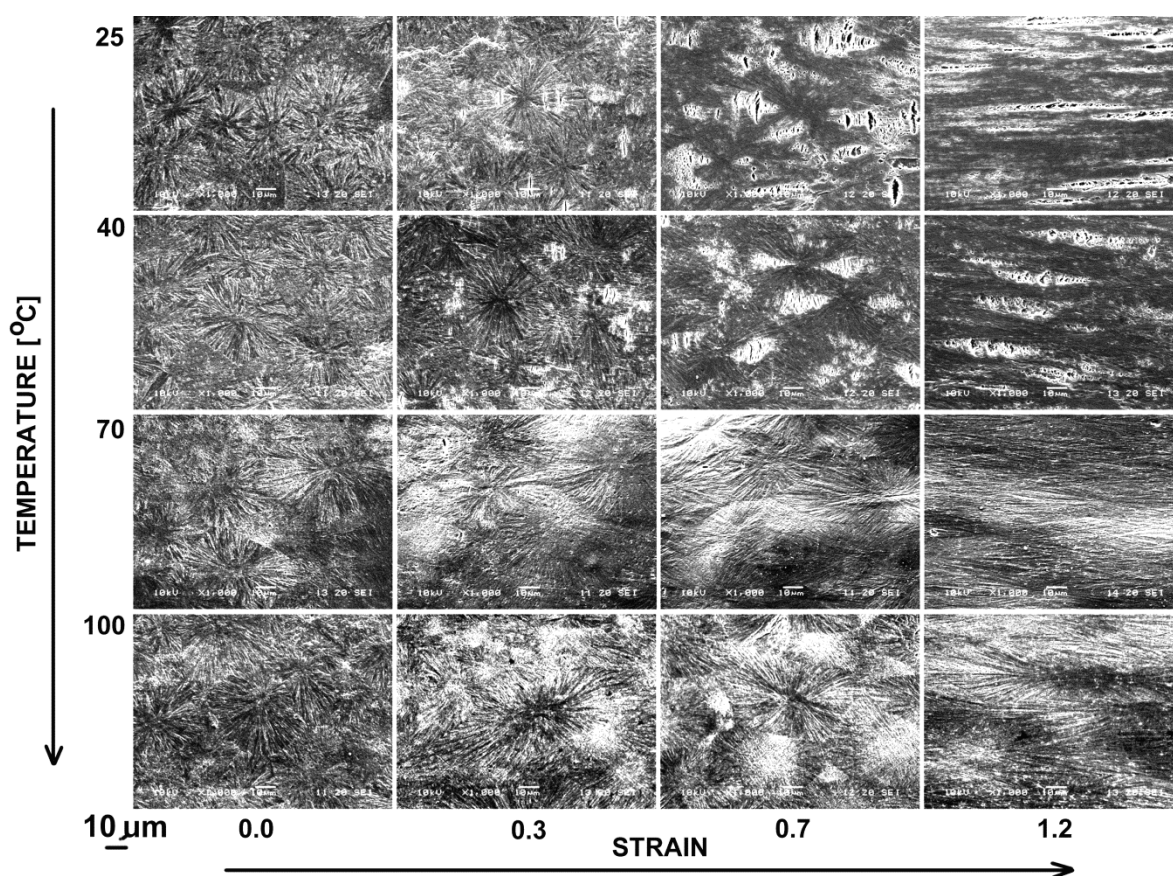
Badania kształtek wtryskowych ze zmienną płynnie budową wewnętrzną potwierdziły więc, że lokalna morfologia oraz grubość kryształów mają duży wpływ na inicjację i skalę zjawiska kawitacji.

W publikacji [H3] pokazaliśmy też, że na przebieg kawitacji w polipropylenie oprócz struktury wpływa także szybkość odkształcania, będąca przykładem czynnika eksperymentalnego. Próbki PP dla tego doświadczenia przygotowane były techniką prasowania na gorąco, z chłodzeniem w wodzie z lodem, co powodowało, że ich struktura była zbliżona do struktury warstwy powierzchniowej w kształtkach wtryskowych, bez widocznych w mikroskopie świetlnym sferolitów. Próbki były odkształcane z szybkościami z zakresu  $8.3 \cdot 10^{-4}$  do  $1.7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Okazało się, że w niektórych warunkach możliwa jest w nich kawitacja. Do powstawania dziur dochodziło przy rozciąganiu z szybkością  $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  i większą, natomiast wolno odkształcane próbki nie kawitowały na granicy plastyczności. Korelowało to ze wzrostem naprężenia na granicy plastyczności wraz z większą szybkością rozciągania i zmianą relacji między naprężeniami inicjacji procesu tworzenia dziur w fazie amorficznej, oraz inicjacji plastycznej deformacji kryształów. Potwierdził się w ten sposób raz jeszcze główny wniosek z pracy [H1].

W polimerach często obserwuje się, że wzrost temperatury prowadzi do podobnych zmian właściwości mechanicznych co zmniejszenie szybkości odkształcania. Dlatego też, wiedząc że na kawitację wpływa szybkość rozciągania, przeprowadziłem badania nad rolą temperatury podczas deformacji. Jako badany materiał został wybrany polipropylen, a wyniki zawiera publikacja [H4].

Próbki przygotowane z zestalonego przez powolne ochłodzenie stopu PP- a więc zgodnie ze stanem wiedzy zdolne do kawitacji w temperaturze otoczenia- były rozciągane jednoosiowo w temperaturach z zakresu 25-100 °C. Sprawdzone, że przebywanie przez ok. 20 min próbek w podwyższonych temperaturach nie wpływa na temperaturę topnienia i krystaliczność. Tylko w najwyższej temperaturze doszło do wzrostu krystaliczności z 59 do 66%. Niewielki wzrost krystaliczności odnotowano także na skutek deformacji. Odkształcenie we wszystkich przypadkach zachodziło z wytworzeniem przewężenia próbki (tj. szyjki) i z podobnymi chwilowymi wartościami odkształceń lokalnych. Pomiary transmisji światła podczas deformacji pokazały jej raptowny spadek krótko za granicą plastyczności (w zakresie odkształceń inżynierskich 20-30%) w eksperymentach prowadzonych w temperaturach 25 i 40 °C. Oznaczało to, że podczas rozciągania w tych temperaturach powstały kawitacje rozpraszające światło. Podobne zjawisko nie występowało natomiast w wyższych temperaturach (70 i 100 °C).

Obecność nano kawitacji w niższych temperaturach odkształcania została stwierdzona badaniami rentgenowskimi techniką SAXS. Częściowo w tych badaniach skorzystałem ze źródła promieniowania synchrotronowego w Hasylab, Hamburg. Pozwoliło to na rejestrację obrazów rozproszeniowych z naprzężonych próbek w trakcie deformacji, a więc na uniknięcie efektów relaksacyjnych, mogących utrudnić interpretację wyników. Proces kawitacji prowadził do znacznego (niemal 100%) wzrostu objętości podczas deformacji PP w temperaturze pokojowej. W wyższych temperaturach odkształcania zmiany objętości nie były tak znaczne. Badania fazy krystalicznej dwuwymiarową techniką WAXS pokazały, że do lokalnego odkształcenia 0.9 nie była widoczna orientacja płaszczyzn krystalograficznych. Przy większych odkształceniach dochodziło do orientacji fazy krystalicznej, tym później im wyższa była temperatura eksperymentu. Oprócz tego w niższych temperaturach (poniżej 60 °C) powstawała mezofaza. Analiza dyfraktogramów dla mocno zdeformowanych próbek prowadziła do wniosku, że proces kawitacji sprzyja fragmentacji krystalitów, powodującej poszerzenie Scherrera [26] refleksów rentgenowskich pochodzących od płaszczyzn krystalograficznych. Obserwacje dotyczące zachodzenia zjawiska kawitacji w podwyższonych temperaturach zostały wkrótce potwierdzone przez Schneidera [30].



Rys. 6. Zmiany struktury wewnętrznej próbek PP deformowanych w różnych temperaturach obserwowane skaningowym mikroskopem elektronowym. Przedstawiona jest morfologia przy odkształceniach lokalnych: 0.0, 0.3, 0.7, 1.2. Kierunek rozciągania na fotografiach – poziomy [H4].

W pracy [H4] zilustrowano także ewolucję struktury sferolitycznej, pokazując zdjęcia w różnym stopniu odkształconych próbek PP, wykonane techniką skaningowej mikroskopii elektronowej (rys. 6). Dla uzyskania większego kontrastu zastosowałem trawienie odśloniętych powierzchni wewnętrznych roztworem nadmanganianu potasu [31]. Podczas deformacji

prowadzonych w niższych temperaturach dochodziło do powstawania pęknięć w sferolitach, najpierw w tzw. obszarach biegunowych, a potem równikowych oraz transformacji struktury sferolitycznej w fibrylną, z długimi rzędami mikronowych kawitacji powstałych pomiędzy fibrylami. Inaczej zmieniała się morfologia w przypadku rozciągania polimeru w temperaturach 70 i 100 °C. Struktury sferolityczne stawały się coraz bardziej wydłużone, stopniowo przechodząc w fibrylarne. W tych temperaturach na żadnym etapie deformacji nie widać było dziur. Obserwacje te były kompatybilne z pomiarami SAXS, transmisji światła czy zmian objętości podczas deformacji w różnych temperaturach, prowadząc do konkluzji, że w wyższych temperaturach proces kawitacji w polipropyle nie zachodzi.

Dotychczasowe obserwacje pokazywały, że przebieg zjawiska kawitacji zależy od struktury krystalicznej polimeru. Jest znanym, że można zwiększać krystaliczność polimeru, grubość lameli i zmniejszać ich stopień zdefektowania poprzez wygrzewanie polimeru w stanie stałym [32]. Jeżeli polimer był zestalony tak, że charakteryzował się cienkimi i zdefektowanymi kryształami, czyli zgodnie z wnioskami z pracy [H1] nie kawitował podczas deformacji w typowych warunkach odkształcania, to ten sam materiał po odpowiednim wygrzewaniu powinien być zdolny do kawitacji.

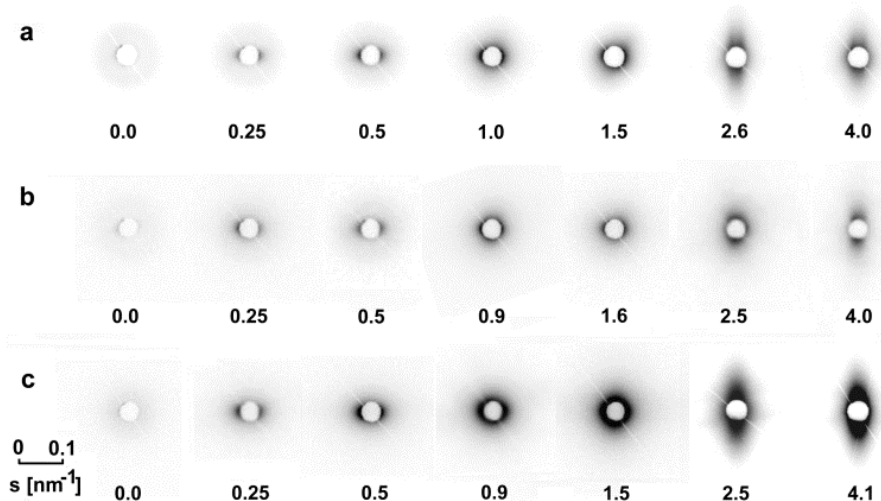
Wpływ wygrzewania w stanie stałym na kawitację, zbadany na przykładzie polietylenu o dużej gęstości, opisałem z współautorem w publikacji [H5]. Przedmiotem studiów były cienkie płyty polimerowe, wytworzone poprzez stopienie, sprasowanie pod ciśnieniem i szybkie schłodzenie w wodzie z lodem. Wskutek użycia tej procedury materiał miał małą krystaliczność i drobne kryształy. Zastosowanie wygrzewania w stanie stałym przez 1, 3 lub 6 godzin w temperaturze 125 °C prowadziło ze wzrostem czasu wygrzewania do zwiększenia krystaliczności z 66 do 81% i pogrubienia kryształów z 16 do 25 nm. Jak można się było spodziewać zmianie uległy właściwości mechaniczne, badane podczas jednoosiowego rozciągania, w tym naprężenie na granicy plastyczności, charakteryzujące zdolność kryształów do deformacji plastycznej. Dawało to podstawę do przypuszczenia, że wygrzewanie wpłynie zasadniczo na zdolność polietylenu do kawitacji. Pomiary zmiany objętości zdeformowanych części próbek pokazały, że w próbce nie wygrzewanej objętość nie ulega zmianie aż do lokalnego odkształcenia 3.0, a później jest obserwowany niewielki wzrost. Natomiast wygrzewanie powodowało, że objętość wybranego, deformowanego elementu poczynając od granicy plastyczności rosła z odkształceniem, aż do 30% przy odkształceniu lokalnym 4.0 i czasie wygrzewania 6 h. Fakt powstawania kawitacji podczas deformacji, powodujących wzrost objętości próbek, potwierdzony został badaniami rentgenowskimi SAXS z wykorzystaniem źródła synchrotronowego. O ile w próbce nie wygrzewanej ślady kawitacji widoczne były dopiero od odkształcenia lokalnego 0.5, to ze wzrostem czasu wygrzewania granica początku kawitacji ulegała przesunięciu. Przykładowo polimer wygrzewany 1 h kawitował przy odkształceniu 0.25, natomiast dłuższy czas wygrzewania 3 lub 6 h prowadził do pojawienia się kawitacji przy odkształceniu 0.11-0.12, czyli przed granicą plastyczności. Potwierdza to postulowany wcześniej mechanizm zjawiska kawitacji: ze wzrostem czasu wygrzewania redukowana jest liczba defektów w kryształach, wzrasta naprężenie graniczne ich deformacji plastycznej i przez to ze wzrostem przyłożonej siły dochodzi najpierw do łatwiejszego procesu - rozerwania fazy amorficznej, z powstawaniem kawitacji.

Na przykładzie deformowanego jednoosiowo polietylenu dużej gęstości, wcześniej wygrzewanego przez 3 h, pokazaliśmy, że po relaksacji naprężeń w próbce jest możliwe znikanie nano kawitacji, powodujące, że ich obecność nie jest widoczna na obrazach rozproszeniowych SAXS. Zanik dziur jest jednak możliwy tylko przy niedużych odkształceniach i niedużych szybkościach

deformacji. W przypadku badanego HDPE ta granica szybkości deformacji wynosiła  $6.7 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ , tj. przy mniejszych prędkościach kawitacje w próbkach nie były widoczne na obrazach SAXS zarejestrowanych po badaniach mechanicznych.

Publikacja [H6] była pierwszym szerszym doniesieniem na temat zjawiska kawitacji w polimerach opublikowanym w polskim czasopiśmie. Dlatego też zawierała rozszerzony wstęp, opisujący stan wiedzy oraz podsumowanie moich dotychczasowych wyników, opisanych w pracach [H1-H5]. Oprócz tego znalazło się w niej kilka nowych wyników doświadczalnych. Po pierwsze pokazane zostało, że graniczna szybkość deformacji powyżej której dochodzi do kawitacji zależy od sposobu zestalenia polimeru- z większym lub mniejszym czasem dostępnym do krystalizacji. Gdy polipropylen był szybko schładzany ze stopu poprzez umieszczenie w wodzie z lodem to kawitował przy szybkościach deformacji poczynając od  $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ . Zmiana szybkości krystalizacji poprzez zastosowanie schładzania stopionego PP na powietrzu prowadziła do wzrostu większych kryształów i przesunięcia w dół granicznej szybkości deformacji. W tym materiale kawitacje były obserwowane przy szybkości deformacji  $1.6 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  i większych. W innym eksperymencie z polietylenem dużej gęstości rozciągany w różnych temperaturach pokazałem, że ze wzrostem temperatury odkształcania zanika zdolność do kawitacji. Zbielenie materiału przestawało być widoczne w temperaturach wyższych niż  $32 \text{ }^\circ\text{C}$ , ale sygnał rozproszeniowy SAXS zanikał dopiero w okolicach temperatury  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Te ostatnie wyniki są spójne z poprzednio uzyskanymi dla polipropylenu badanego w podwyższonych temperaturach [H4] i pokazują na uniwersalny charakter zależności.

Niektóre polimery są zdolne krystalizować w różnych odmianach krystalicznych. Przykładem jest izotaktyczny polipropylen, krystalizujący najczęściej w jednoskośnej formie  $\alpha$ , ale także możliwe jest występowanie w nim formy  $\beta$  i rzadziej formy  $\gamma$  [33]. Sferolity dwóch podstawowych form  $\alpha$  i  $\beta$  różnią się znacząco budową, albowiem te pierwsze oprócz radialnie rozchodzących się lameli zawierają także lamele tangencjalne [34]. Wiadomo, że właściwości mechaniczne polipropylenu formy  $\beta$  są inne niż polipropylenu  $\alpha$ . Przykładowo, podczas rozciągania jednoosiowego deformuje się on przy mniejszym naprężeniu na granicy plastyczności. Można się było spodziewać, że także przebieg zjawiska kawitacji będzie inny, ze względu na różnice w budowie i właściwościach fazy krystalicznej. Zbadałem to zagadnienie, a wyniki zawiera publikacja [H7]. Porównywane były właściwości polimeru zawierającego wskutek zastosowania nukleanta 90%, 73% lub 1% formy  $\beta$  w stosunku do całości fazy krystalicznej, resztą była forma  $\alpha$ . Podczas deformacji jednoosiowej obserwowałem, że w okolicach granicy plastyczności dochodzi do zbielenia próbek, przy czym intensywność rozpraszania światła rosła z zawartością fazy  $\beta$  w badanej próbce. Ponieważ podstawową przyczyną zbielenia jest powstawanie wewnątrz polimeru kawitacji wskazywało to na zajście zjawiska i jego większą skalę w polimerze bogatym w fazę  $\beta$ . Powstanie nanometrowych kawitacji obserwowałem w zdeformowanych próbkach techniką rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami. Kawitacje te po raz pierwszy były widoczne przy odkształceniu lokalnym 0.25, tj. tuż za granicą plastyczności (rys. 7). Moment pojawienia się dziur nie zależał od zawartości fazy  $\beta$ . Nano kawitacje w polipropylenie formy  $\beta$  ewoluowały typowo dla polimerów częściowo krystalicznych, czyli na początku były wydłużone prostopadle do kierunku deformacji, ale przy pewnym odkształceniu lokalnym (w tym przypadku 1.5) dochodziło do ich reorientacji w kierunku zgodnym z deformacją. Intensywność rozpraszania promieniowania rentgenowskiego na kawitacjach rosła z odkształceniem, ale dla bardzo dużych odkształceń (4.0) całkowite rozproszenie nieco się zmniejszało na skutek tego, że część dużych kawitacji przekraczała zakres pomiarowy i nie dawała wkładu do mierzonego rozproszenia.



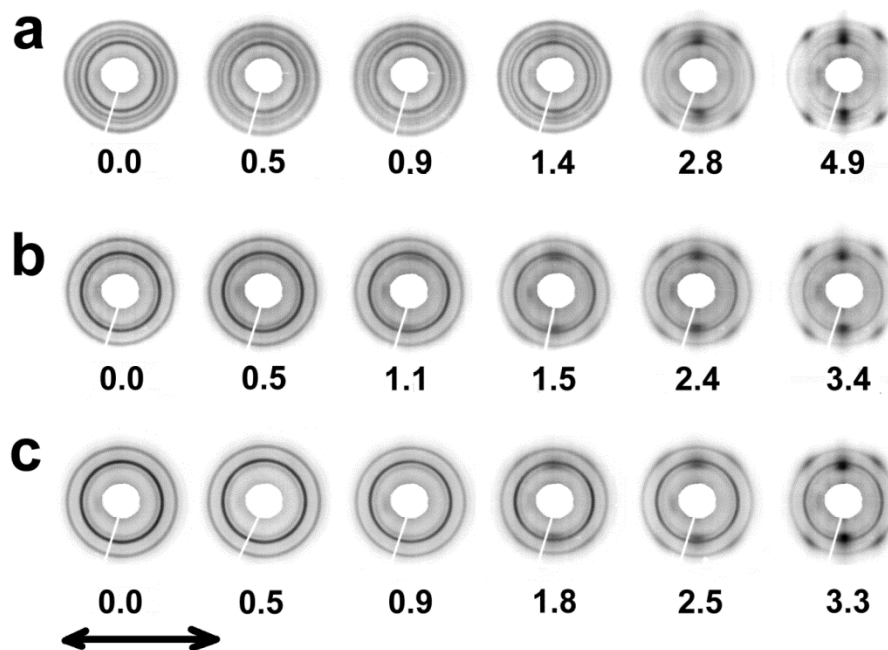
Rys. 7. Obrazy rozproszeniowe SAXS wskazujące na powstawanie kawitacji, zarejestrowane podczas odkształcania jednoosiowego (w kierunku poziomym na rysunku) dla próbek PP o różnej zawartości formy  $\beta$  w stosunku do całości fazy krystalicznej: a) 1%, b) 73%, c) 90%. Liczby pod zdjęciami określają odkształcenie lokalne  $(I-I_0)/I_0$  [H7].

Dla próbek z odkształceniem lokalnym 0.25 podjąłem próbę oceny rozmiarów nanokawitacji. Pomiar z profili rozproszeniowych SAXS w kierunku odkształcenia dały dwie wartości promienia żyracji: 5 i 13 nm, wskazując na istnienie dziur o różnych rozmiarach. Udział mniejszych dziur w całej populacji malał ze wzrostem zawartości fazy  $\beta$ . Ponieważ zwykle nie jest możliwe wyznaczenie profili rozproszeniowych we wszystkich kierunkach więc trudno jest określić rzeczywiste rozmiary dziur. Zakładając elipsoidalny kształt kawitacji i ich poprzeczny rozmiar zbliżony do grubości warstwy amorficznej (6 nm) oraz średnią orientację pod kątem  $30^\circ$  w stosunku do kierunku warstwy, to obliczenia metodą Bragga i współpracowników [35,36] dla dziur o promieniu żyracji  $R=13$  nm dały wartość długości elipsoidalnej dziury na 66 nm. Podobne rachunki dla populacji mniejszych dziur pozwoliły określić rozmiary osi elipsoidy opisującej te kawitacje na 17.6 i 1.6 nm. Dla porównania zastosowałem też metodę zaproponowaną przez Grubba i Prassada [37], w której najpierw poprzez aproksymację określa się dla rozproszonego promieniowania niemierzalny centralny profil, a następnie z niego odpowiedni rozmiar dziur. W ten sposób otrzymano wartości długości kawitacji 63-66 nm, podobne dla polipropylenów form  $\alpha$  i  $\beta$ . Znacznie intensywniejsze rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego w próbkach zawierających duże ilości fazy  $\beta$ , przy zbliżonych rozmiarach nano dziur, oznaczało, że było w nich więcej kawitacji.

Pomiary zmian objętości najbardziej odkształconych obszarów w próbkach różnych form PP pokazały, że istotna jest wartość odkształcenia oraz to która forma dominuje w próbce. We wszystkich przypadkach po przekroczeniu granicy plastyczności był notowany wzrost objętości, potwierdzający zajście zjawiska kawitacji. W przypadku PP z udziałem w fazie krystalicznej 90% formy  $\beta$  wzrost objętości (tj. odkształcenie objętościowe  $(V-V_0)/V_0$ , gdzie  $V$  –objętość końcowa,  $V_0$ -objętość początkowa) wynosił 2.0 przy odkształceniu lokalnym 5.0 i jest to największa wartość odnotowana w literaturze. Wzrost objętości z odkształceniem miał tu charakter zbliżony do liniowego, natomiast w próbkach z dużą zawartością fazy  $\alpha$  (a małą fazy  $\beta$ ) odkształcenie objętościowe wynosiło 0.35 i niewiele się zmieniało przy dużych odkształceniach.

Ponieważ wzrost objętości polimeru na etapie deformacji plastycznej jest głównie spowodowany wystąpieniem kawitacji, pokazuje to raz jeszcze, że najintensywniej kawituje polipropylen z największym udziałem formy  $\beta$ . Znając zmianę objętości polimeru, rozmiary dziur oszacowane z badań SAXS, ich udziały oraz grubość warstwy amorficznej pomiędzy lamelami można ocenić dystans pomiędzy kawitacjami. Dla polipropylenu z kryształami  $\beta$  odległość pomiędzy środkami dziur obliczyłem na 150 nm. Nieco większą odległość otrzymałem w przypadku materiału z dużą zawartością kryształów  $\alpha$ . Obliczenia te, choć przybliżone, pokazują, że w warstwie amorficznej między sąsiednimi lamelami powstaje podczas deformacji średnio więcej niż jedna kawitacja.

Ponieważ kawitacje powstają w fazie amorficznej, pomiędzy sztywniejszym lamelami poddawanych deformacji plastycznej i fragmentacji, istotne jest powiązanie zmian kształtu i rozmiarów dziur ze zmianami w ich otoczeniu. Badania rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod dużymi kątami dostarczyły informacji o zmianach struktury krystalicznej próbek polipropylenowych mających różny stosunek form  $\alpha$  i  $\beta$  [H7]. W próbkach bogatych w formę  $\alpha$  obserwowano orientację płaszczyzn krystalograficznych przy odkształceniu lokalnym 1.4 (rys. 8). Przy tym samym odkształceniu przestawała rosnąć objętość zdeformowanej części próbki i rozpoczynała się propagacja szyjki, a przy zbliżonym odkształceniu zachodziła reorientacja nano dziur (patrz rys. 7).



Rys. 8. Obrazy tworzone przez rozpraszane pod dużymi kątami promieniowanie rentgenowskie (WAXS) przechodzące przez odkształcane próbki polipropylenu. Liczby oznaczają odkształcenie lokalne, strzałka wskazuje kierunek deformacji. Seria a) pochodzi z próbki z zawartością 1% formy  $\beta$ , seria b) z próbki zawierającej 73% formy  $\beta$ , a seria c) dotyczy próbki z 90% zawartością formy  $\beta$  [H7].

Orientacja płaszczyzn krystalograficznych rosła ze stopniem odkształcenia, a dodatkowo zaobserwowano pojawienie się fazy smektycznej. Podobna orientacja płaszczyzn nie została zaobserwowana w kryształach formy  $\beta$ , w których prawdopodobnie są ułatwione poślizgi krystalograficzne, kompensujące efekt rotacji lameli pod wpływem działania siły.

Opisy literaturowe zjawiska kawitacji dotyczą polimerów częściowo krystalicznych formowanych ze stopu poprzez jego ochłodzenie. Krystalizacja takich materiałów zachodziła w czasie szybszego lub wolniejszego obniżania temperatury i na ogół zmiana temperatury w czasie nie była liniowa ani dobrze kontrolowana. Można było oczekiwać, że jeżeli krystalizacja będzie zachodzić w warunkach izotermicznych, to wpłynie to na morfologię polimeru, szczególnie na fazę krystaliczną, a więc i na późniejszy przebieg deformacji oraz wystąpienie zjawiska kawitacji w tak skryształizowanym materiale. Wiadomo było, że podczas krystalizacji rosnące sferolity mogą otaczać obszary ze stopem [21,38]. Ponieważ gęstość fazy krystalicznej jest większa od gęstości stopu, to w takich obszarach pojawia się z czasem (tj. postępowaniem krystalizacji) deficyt materiału, prowadzący do narastania ujemnego ciśnienia. Jeżeli ciśnienie przekracza wartość kohezji stopu to dochodzi w nim do powstawania kawitacji o rozmiarach mikrometrowych [39]. Dotychczas nie było przeprowadzonych badań jak obecność obszarów amorficznych z naprężeniami lub kawitacjami powstałymi wskutek krystalizacji wpływa na przebieg jednoosiowej deformacji i czy taki polimer będzie tak samo kawitował podczas odkształcenia, jak w przypadku gdy został uformowany w warunkach nieizotermicznych. Tym zagadnieniem została poświęcona praca [H8].

Zbadane zostały właściwości folii polipropylenowych, krystalizowanych w temperaturach 125-137 °C oraz w warunkach nie izotermicznych, ale z kontrolowaną szybkością ochładzania 5 K/min. Ponadto zbadano folie z polietylenu dużej gęstości, skryształizowane w temperaturach 122, 125 °C oraz nie izotermicznie. Krystalizacja w warunkach izotermicznych prowadziła do wzrostu stopnia krystaliczności i grubości kryształów, szczególnie w najwyższych temperaturach. Badania mikroskopią świetlną pokazały, że w polipropylenie przy wyższych temperaturach krystalizacji tworzą się duże (kilkudziesięcio mikrometrowe), ale nieliczne dziury. Zdolność tego polimeru do odkształcenia była nieduża i coraz bardziej ograniczona ze wzrostem temperatury krystalizacji. Badania rozpraszania promieniowania rentgenowskiego pod małymi kątami dostarczyły informacji o obecności dziur nanometrowych rozmiarów. Okazało się, że folie PP przed deformacją nie zawierały takich dziur. Sygnał rozproszeniowy wskazujący na obecność dziur pojawiał się dopiero podczas rozciągania jednoosiowego. W przypadku folii skryształizowanej nieizotermicznie miało to miejsce krótko przed osiągnięciem granicy plastyczności (tj. przy odkształceniu inżynierskim 9%). Natomiast ze wzrostem temperatury krystalizacji wartość odkształcenia, przy którym pojawiały się pierwsze kawitacje malała, nawet do tylko 1.3% w przypadku krystalizacji w temperaturze 137 °C. Ze względu na ograniczony zakres deformacji do zerwania jedynie w przypadku krystalizacji przeprowadzonej w temperaturze 129 °C udało się odnotować większy przyrost objętości, wynoszący 16%. Ten wzrost objętości, charakteryzujący skalę zjawiska kawitacji, przewyższał 10% wyznaczone poprzednio dla tego samego materiału ochładzanego w powietrzu bez pomiaru temperatury. W pracach [40,41] pokazano, że sferolity PP krystalizowane w wyższych temperaturach zawierają mniej lameli tangencjalnych. Dominacja lameli radialnych sprzyja więc zjawisku kawitacji. Zgadza się to również z obserwacjami z pracy [H7], gdzie polipropyleń ze sferolitami  $\beta$  o radialnej budowie lamelarnej intensywniej kawitował, niż polipropyleń zawierający sferolity  $\alpha$ . Dodatkowo, przy krystalizacji izotermicznej w wyższej temperaturze mniejsza liczba molekuł wiąże sąsiednie kryształy (ang. tie molecules) i wszystko to sprawia, że faza amorficzna ma mniejszą wytrzymałość.

Drugi z badanych polimerów – polietylen dużej gęstości – był po krystalizacji izotermicznej zdolny do dużych deformacji [H 8]. Ponieważ sferolity uformowane w foliach HDPE miały średnicę tylko kilku mikrometrów, więc podczas krystalizacji izotermicznej powstały pomiędzy nimi obszary naprężonej fazy amorficznej, bez mikrometrowych kawitacji, takich jak w przypadku PP. Podczas

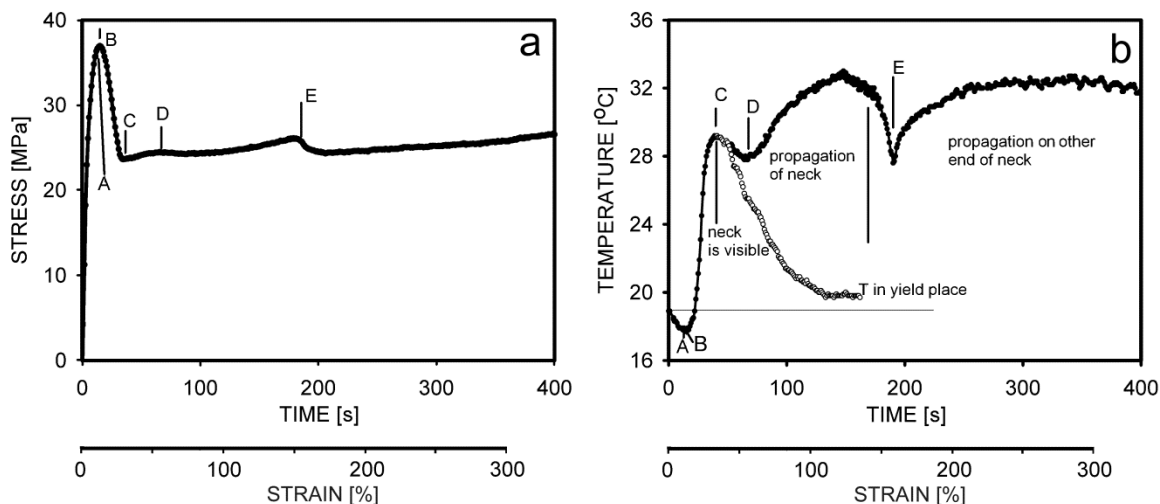


odkształcania jednoosiowego dochodziło w tym materiale do wytworzenia nano metrowych kawitacji, rejestrowanych techniką SAXS. Charakter zmian sygnału rozproszeniowego wskazywał, że kawitacje zmieniają kształt ze wzrostem odkształcenia, analogicznie do ewolucji kształtu obserwowanej poprzednio podczas krystalizacji nieizotermicznej. Natomiast skala zjawiska kawitacji była w HDPE krystalizowanym izotermicznie znacznie większa, szczególnie gdy temperatura krystalizacji wynosiła 125 °C. Objętość zdeformowanego materiału rosła ze stopniem odkształcenia nawet o ponad 100%, podczas gdy w tym samym polimerze krystalizowanym nieizotermicznie wzrost wynosił tylko 40%. Powyższe obserwacje pokazują na podobieństwo kawitacji podczas deformacji w polietylenie krystalizowanym izotermicznie i nie izotermicznie, przy czym ponieważ krystalizacja izotermiczna sprzyja otrzymaniu lameli o mniejszej liczbie defektów, skala kawitacji jest większa, co zgadza się z dotychczasowym stanem wiedzy o zjawisku.

Porównanie kawitacji w obu polimerach krystalizowanych izotermicznie – polipropylenie zawierającym wskutek krystalizacji mikrokawitacje pomiędzy sferolitami i polietylenie zawierającym jedynie naprężone obszary międzysferolityczne pokazuje że wstępna obecność mikrokawitacji nie wpływa na przebieg zjawiska kawitacji podczas deformacji [H8].

Proces deformacji plastycznej polimerów odbywa się zwykle z wydzieleniem ciepła. Jeżeli możliwości jego transportu na zewnątrz są ograniczone, czyli deformacja odbywa się w warunkach quasi-adiabatywnych, to może dojść do znacznego wzrostu temperatury wewnątrz materiału, zmieniającego warunki deformacji. Ponieważ z poprzednich eksperymentów wynikało, że zajście zjawiska kawitacji wpływa na przebieg odkształcenia plastycznego podjąłem badania mające pokazać jakie efekty cieplne powstają podczas odkształcenia w polimerach kawitujących w porównaniu do tych nie kawitujących [H9]. Podstawowym urządzeniem badawczym była kamera termowizyjna, umożliwiającą dokładny pomiar temperatury powierzchni próbek w trakcie ich jednoosiowego rozciągania. Badania przeprowadziłem dla próbek polipropylenowych, różniących się zarówno kształtem (tj. „belka” z zaokrąglonymi wycięciami z obu boków; „wiosło” - oba rodzaje o grubości 1 mm, oraz grube kształtki wtryskowe) jak i sposobem krystalizacji (z ochładzaniem na powietrzu lub w wodzie). Próbkę ochładzane w wodzie miały mniejszy stopień krystaliczności i grubość lamel.

Pomiary temperatury podczas jednoosiowego odkształcania pokazały, że początkowo była ona jednorodna w obrębie próbki, z niewielkim entropowym obniżeniem przed granicą plastyczności. Później temperatura zaczynała raptownie rosnąć w miejscu formowania się szyjki i osiągała maksymalną wartość w chwili rozpoczęcia propagacji szyjki przez próbkę. Jeżeli próbki miały wstępnie wytworzone przewężenia to następnie obserwowano powolny spadek maksymalnej temperatury w próbce. Porównanie próbek z przewężeniami pokazało, że maksymalny wzrost temperatury za granicą plastyczności wynosił w próbce kawitującej 4.0 °C, natomiast w nie kawitującej tylko 2.7 °C. W przypadku próbek nie posiadających dodatkowego przewężenia części pomiarowej widoczną różnicą było to, że podczas propagacji szyjki maksymalna temperatura mierzona w próbce po chwilowym spadku rosła z deformacją (rys. 9). Skok temperatury związany z wytworzeniem szyjki w próbkach o geometrii „wiosła” był większy i wynosił 10.4 °C gdy polimer kawitował, oraz 7.2 °C, gdy do powstania dziur nie doszło. Wzrost temperatury w kawitującym polimerze wynikał ze zwiększonej skali deformacji plastycznej kryształów pod wpływem wytworzenia się kawitacji. Ponieważ pomiary fragmentacji lameli w bloki nie pokazały istotnych różnic pomiędzy próbkami, wskazało to na wystąpienie zmian na niższym poziomie – poślizgów łańcuchów wewnątrz kryształów.



Rys. 9. Zależność naprężenie-odkształcenie (stress-strain) dla próbki PP o kształcie „wiosła” (a), oraz maksymalna temperatura na powierzchni (•) i temperatura w obszarze utworzenia szyjki (○) w funkcji odkształcenia (b). Litery A-E obok krzywych wskazują na charakterystyczne punkty. W próbce wystąpiło na granicy plastyczności (B) zjawisko kawitacji [H9].

Na przykładzie grubszych (tj. 3.8 mm), kawitujących próbek wtryskowych pokazałem, że obserwowany w polipropylenie wzrost temperatury zależy od szybkości deformacji i przy szybkim odkształceniu temperatura mierzona podczas propagacji szyjki może przekroczyć 80 °C. Równoczesne pomiary zmian objętości, temperatury powierzchniowej i odkształcenia pokazały, że bezpośrednio za granicą plastyczności rozpoczyna się gwałtowny wzrost objętości wskutek kawitacji. Towarzyszy mu co prawda wzrost temperatury w momencie formowania się szyjki, ale na początku jej propagacji objętość nadal rośnie, bez dalszego wzrostu temperatury, co wskazuje, że zjawisko kawitacji nie jest bezpośrednią przyczyną zwiększonego wydzielania ciepła i wzrostu temperatury, ale jest nią deformacja plastyczna kryształów, zintensyfikowana powstaniem dziur.

#### Najważniejsze osiągnięcia:

- Wskazanie mechanizmu odpowiedzialnego za powstawanie kawitacji w polimerach częściowo krystalicznych poddawanych odkształcaniu. Do zajścia zjawiska kawitacji niezbędne jest występowanie lokalnych naprężeń rozciągających, dlatego zjawisko obserwowane jest podczas jednoosiowego rozciągania. Ponadto istotna jest relacja między wytrzymałością fazy amorficznej na rozerwanie a wytrzymałością fazy krystalicznej na deformację plastyczną. W przypadku, gdy naprężenie inicjujące deformację plastyczną kryształów jest niewielkie proces odkształcania przebiega bez kawitacji.

- Pokazanie jak czynniki morfologiczne (stopień krystaliczności, grubość i zdefektowanie kryształów, postać krystalograficzna, masa cząsteczkowa, orientacja kryształów, obecność struktury sferolitycznej) oraz warunki, w których zachodzi deformacja (temperatura, szybkość odkształcania) wpływają na przebieg zjawiska kawitacji. W zależności od tych czynników, w tym samym polimerze odkształcenie może przebiegać z powstaniem kawitacji lub bez nich.

- Wskazanie, że zajście zjawiska kawitacji wpływa na dalszy przebieg deformacji plastycznej polimeru, poprzez modyfikację procesu deformacji plastycznej fazy krystalicznej. Nagła zmiana lokalnego stanu naprężenia wskutek powstania kawitacji wpływa na obniżenie bariery inicjacji deformacji plastycznej w stosunku do wartości mierzonych podczas ściskania tego samego materiału. W obecności kawitacji dochodzi do zwiększonej fragmentacji lameli (potwierdzonej badaniami rentgenowskimi – poszerzeniem pików dyfrakcyjnych) oraz wzrostu wydzielania ciepła wskutek bardziej intensywnej deformacji lameli.

Ponieważ zjawisko kawitacji występuje w większości polimerów używanych jako materiały konstrukcyjne, opakowaniowe itp., które są poddawane działaniu sił podczas eksploatacji, więc jego zrozumienie wydaje się także istotne ze względów praktycznych. W wielu zastosowaniach polimerów kawitacje odgrywają negatywną rolę, zmniejszając wytrzymałość materiału, ale z drugiej strony w innych przypadkach (np. elementach pochłaniających energię zderzenia) powstawanie kawitacji jest postrzegane jako korzystne. Rozumiejąc mechanizm kawitacji można tak kontrolować budowę materiału polimerowego, aby posiadał on oczekiwane właściwości mechaniczne i zachowanie pod działaniem zewnętrznej siły.

Powyżej omówione publikacje [H1-H9] pokazały różnorodne aspekty zjawiska kawitacji i w pewnym stopniu wpłynęły na zainteresowanie innych grup badawczych tą tematyką, co znalazło wyraz w dużej liczbie cytowań moich prac (178, bez autocytowań, wg Web of Science). Dla podsumowania stanu wiedzy o kawitacjach w odkształcanych polimerach przygotowałem z współautorami pracę przeglądową, opublikowaną w *Progress in Polymer Sciences* [42], czasopiśmie o dużym współczynniku oddziaływania (5-letni IF=31.706).

#### **Literatura cytowana w powyższym opisie:**

(prace wchodzące w skład rozprawy oznaczone są: H1-H9)

H1. A. Pawlak, A. Galeski – “Plastic Deformation of Crystalline Polymers: The Role of Cavitation and Crystal Plasticity”, *Macromolecules*, **38**, 9688-9697 (2005), IF=4.024

H2. A. Pawlak – “Cavitation during tensile deformation of high-density polyethylene”, *Polymer*, **48**, 1397-1409 (2007), IF=3.065

H3. A. Pawlak, A. Galeski – „Cavitation during Tensile Deformation of Polypropylene”, *Macromolecules*, **41**, 2839-2851 (2008) , IF=4.407

H4. A. Pawlak, A. Galeski, “Cavitation and Morphological Changes in Polypropylene Deformed at Elevated Temperatures”, *J. Polym. Sci., Part B: Pol. Phys.*, **48**, 1271-1280 (2010), IF=1.300

H5. A. Pawlak, A. Galeski, “Cavitation during tensile drawing of annealed high density polyethylene”, *Polymer*, **51**, 5771-5779 (2010), IF=3.829

H6. A. Pawlak, A. Galeski, “Cavitation during tensile drawing of semicrystalline polymers”, *Polimery*, **56**, 627-636 (2011), IF=0.470 (dane za 2012 r.)

H7. A. Pawlak, "Cavitation during deformation of polymers on the example of polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.* **125**, 4177-4187 (2012), IF=1.395

H8. A. Pawlak, "Cavitation during tensile deformation of isothermally crystallized polypropylene and high-density polyethylene", *Coll. Polym. Sci.* **291**, 773-787 (2013), IF=2.161 (dane za 2012 r.)

H9. A. Pawlak, A. Rozanski, A. Galeski, „Thermovision studies of plastic deformation and cavitation in polypropylene”, *Mechanics of Materials*, **67**, 104-118 (2013), IF=1.936 (dane za 2012 r.)

1. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Sciences", John Wiley & Sons, Inc., Hoboken 2006
2. G. Strobl, "The Physics of Polymers. Concepts for Understanding Their Structures and Behavior", Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 2007.
3. D. W. Van Krevelen, K. te Nijenhuis, "Properties of Polymers. Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions", Elsevier, Amsterdam 2009.
4. I. M. Ward, J. Sweeney, "Mechanical Properties of Solid Polymers", wyd. 3, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken 2012
5. "Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology", red. G.H. Michler, F. J. Balta-Calleja, Taylor & Francis, Boca Raton 2005
6. A. S. Argon, "The Physics of Deformation and Fracture of Polymers", Cambridge University Press, Cambridge 2013
7. A. Galeski, "Strength and toughness of crystalline polymer systems", *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 1643-1699 (2003)
8. E. F. Oleinik, "Plasticity of Semicrystalline Flexible-Chain Polymers at the Microscopic and Mesoscopic Levels", *Polym. Sci. Ser. C*, **45**, 17-117 (2003)
9. A. Keller, D. P. Pope, "Identification of Structural Processes in Deformation of Oriented Polyethylene." *J. Mater. Sci.*, **6**, 453-478, (1971)
10. R. J. Young, P. B. Bowden, J. M. Ritchie, J. G. Rider, "Deformation Mechanisms in Oriented High-Density Polyethylene." *J. Mater. Sci.* **8**, 23-36 (1973)
11. M. F. Butler, A. M. Donald, W. Bras, G. R. Mant, G. E. Derbyshire, A. J. Ryan, "A Real-Time Simultaneous Small-Angle and Wide-Angle X-Ray-Scattering Study of in-Situ Deformation of Isotropic Polyethylene", *Macromolecules*, **28**, 6383-6393 (1995)
12. S. N. Zhurkov, V. Zakrevskiy, V. Korsukov, V. Kuksenko, "Mechanism of Submicrocrack Generation in Stressed Polymers.", *J. Polym. Sci. Part A2 Polym. Phys.* **10**, 1509-1520 (1972)
13. A. Peterlin, "Plastic Deformation of Crystalline Polymers", *Polym. Eng. Sci.* **17**, 183-193 (1977)
14. J. L. Way, J. R. Atkinson, "Some Studies of Deformation Processes in Fully-Spherulitic Polypropylene", *J. Mater. Sci.* **6**, 102-109 (1971).
15. L. Jarecki, D. J. Meier, "Ultrahigh Modulus Polyethylene. 2. Effect of Drawing Temperature on Void Formation and Modulus", *J. Polym. Sci. Part B, Polym. Phys.* **17**, 1611-1621 (1979).
16. M. F. Butler, A. M. Donald, A. J. Ryan, "Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation. 1. Cold drawing of ethylene-alpha-olefin copolymers", *Polymer* **38**, 5521-5538 (1997).
17. M. F. Butler, A. M. Donald, A. J. Ryan, "Time resolved simultaneous small- and wide-angle X-ray scattering during polyethylene deformation. 3. Compression of polyethylene", *Polymer* **39**, 781-792 (1998).

18. R. J. Davies, N. E. Zafeiropoulos, K. Schneider, S. V. Roth, M. Burghammer, C. Riekkel, "The use of synchrotron X-ray scattering coupled with in situ mechanical testing for studying deformation and structural change in isotactic polypropylene", *Coll. Polym. Sci.* **282**, 854-866 (2004).
19. D. J. Hughes, A. Mahendrasingam, W. B. Oatway, E. L. Heeley, C. Martin, W. Fuller, "A simultaneous SAXS/WAXS and stress-strain study of polyethylene deformation at high strain rates", *Polymer* **38**, 6427-6430 (1997).
20. E. Piorkowska, A. Galeski, "Crystallization of Isotactic Polypropylene and High Density Polyethylene Under Negative Pressure Resulting From Uncompensated Volume Change", *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.* **31**, 1285-1291 (1993).
21. A. Pawlak, E. Piorkowska, "Effect of negative pressure on melting behavior of spherulites in thin films of several crystalline polymers", *J. Appl. Polym. Sci.* **74**, 1380-1385 (1999).
22. Z. Bartczak, A. Galeski, "Yield and plastic resistance of alpha-crystals of isotactic polypropylene", *Polymer* **40**, 3677-3684 (1999).
23. A. Galeski, A. S. Argon, R. E. Cohen, "Changes in the Morphology of Bulk Spherulitic Nylon 6 Due to Plastic Deformation", *Macromolecules* **21**, 2761-2770 (1988).
24. S. Humbert, O. Lame, J. M. Chenal, C. Rochas, G. Vigier, "New Insight of Cavitation in Semicrystalline Polymers: In-situ SAXS Measurements", *Macromolecules* **43**, 7212-7221 (2010)
25. B. Na, R. Lv, "Effect of Cavitation on the Plastic Deformation and Failure of Isotactic Polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.* **105**, 3274-3279 (2007).
26. L. E. Alexander, "X-ray diffraction methods in polymer sciences", Wiley-Interscience, New York, 1970, s. 335.
27. S. Castagnet, Y. Deburck, "Relative influence of microstructure and macroscopic triaxiality on cavitation damage in a semi-crystalline polymer", *Mater. Sci. Eng. A* **448**, 56-66 (2007)
28. I. Narisawa, A. F. Yee, "Crazing and Fracture of Polymers", w "Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment. Vol 12. Structure and Properties of Polymers", red. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, red. vol. E. L. Thomas, VCH Verlag, Weinheim 1993, s. 701-762
29. R. A. C. Deblieck, D. J. M. van Beek, K. Remerie, I. M. Ward, "Failure mechanisms in polyolefins: The role of crazing, shear yielding and entanglement network", *Polymer* **52**, 2979-2990 (2011)
30. K. Schneider, "Investigation of Structural Changes in Semi-Crystalline Polymers During Deformation by Synchrotron X-Ray Scattering", *J Polym Sci Pol Phys.* **48**, 1574-86, (2010)
31. R. H. Olley, D. C. Basset, "An Improved Permanganic Etchant for Polyolefines", *Polymer* **23**, 1707-1710 (1982).
32. P. J. Barham, "Crystallization and Morphology of Semicrystalline Polymers" w "Materials Science and Technology. A Comprehensive Treatment. Vol 12. Structure and Properties of Polymers", red. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, red. vol. E. L. Thomas, VCH Verlag, Weinheim 1993, s. 153-212
33. J. Varga, "Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene", w: "Polypropylene: Structure, blends and composites", red. J. Karger-Kocsis, Chapman&Hall, London 1995, s. 56-115.
34. S. Henning, G. H. Michler, "Micromechanical Deformation Mechanisms in Polyolefins: Influence on Polymorphism and Molecular Weight", Rozdział 7 w "Mechanical Properties of Polymers Based on Nanostructure and Morphology", red. G.H. Michler, F.J. Balta-Calleja, Taylor & Francis, Boca Raton 2005, s. 245-278

35. F. M. Hamzeh, R. H. Bragg, "Small Angle X-ray Scattering from Groups of Non-randomly Oriented Ellipsoids of Revolution of Low Concentration", *J. Appl. Phys.* **45**, 3189-3195 (1974).
36. S. Bose, R. H. Bragg, "Small Angle X-ray Scattering From Oriented Ellipsoidal Voids in Pyrolytic Graphite", *J. Appl. Phys.* **49**, 2916-2918 (1978).
37. D. T. Grubb, K. Prasad, "High modulus polyethylene fibre structure as shown by X-ray diffraction", *Macromolecules* **25**, 4575-4582 (1992).
38. A. Galeski, E. Piorkowska, "Localized volume deficiencies as an effect of spherulite growth. II. The three-dimensional case", *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **21**, 1313-1322 (1983)
39. R. Nowacki, J. Kolasinska, E. Piorkowska, "Cavitation during isothermal crystallization of isotactic polypropylene", *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 2439-2448 (2001).
40. D. R. Norton, A. Keller, "The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene", *Polymer* **26**, 704-716 (1985).
41. J. J. Janimak, S. Z. D. Cheng, P. A. Giusti, E. T. Hsieh, "Isotacticity effect on crystallization and melting in poly(propylene) fractions", *Macromolecules* **24**, 2253-2260 (1991).
42. A. Pawlak, A. Galeski, A. Rozanski, "Cavitation during deformation of semicrystalline polymers" – *Prog. Polym. Sci.* (2013), dostęp on-line: <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.10.007>

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W 1982 r. po ukończeniu studiów na Politechnice Łódzkiej, zakończonych pracą magisterską na temat strefowego topnienia i oczyszczania materiałów organicznych i odbyciu służby wojskowej podjąłem pracę w Centrum Badań Molekularnych i Makromolekularnych PAN, uczestnicząc w bieżących pracach zespołu kierowanego przez doktora a następnie profesora Andrzeja Gałęskiego. Obejmowały one badanie krystalizacji polimerów częściowo krystalicznych, właściwości polimerów napełnianych oraz temat rozwinięty później w moją rozprawę doktorską, dotyczący badań elastooptycznych naprężeń w polimerach zawierających wtrącenia. Badania nad krystalizacją izotermiczną zakończyły się opublikowaniem pracy [1], pokazującej na stałość szybkości wzrostu sferolitów podczas swobodnej krystalizacji ze stopu, oraz występowanie spowolnienia krystalizacji, gdy dopływ stopu był utrudniony. Jeżeli rosnące sferolity otaczały obszar ze stopionym polimerem to obserwowano narastanie ujemnego ciśnienia i znaczne zmniejszenie szybkości wzrostu, aż do momentu w którym stop ulegał rozerwaniu z powstawaniem kawitacji.

W drugiej pracy z tego okresu [2] zostały wszechstronnie scharakteryzowane napełniacze węglanowe do polimerów i wskazane kryteria ich użycia. Moja rozprawa doktorska dotyczyła jednak innej tematyki – opracowania metody pomiarowej, budowy stanowiska eksperymentalnego i wykonania pomiarów naprężeń mechanicznych występujących wokół wtrąceń kulistych rozmieszczonych w matrycy polimerowej. Opracowana metoda elastooptyczna pozwalała na wyznaczenie map naprężeń trójwymiarowych w układach charakteryzujących się symetrią osiową. Elementy metody opisane zostały w trakcie realizacji doktoratu w pracy [3], a pełna metoda, wyniki eksperymentalne dotyczące naprężeń powstających wokół miękkich i twardych wtrąceń w żywicy epoksydowej podczas jednoosiowego rozciągania, oraz ich analiza zostały opublikowane w 1996 r. w dwóch pracach w *Polym. Eng. Sci.* [4-5].

W latach 1996-97 odbyłem roczny staż podoktorski w grupie prof. Erica Baera w Case Western Reserve University, Cleveland, USA, gdzie głównym moim tematem było zbadanie możliwości modyfikacji właściwości poli(tereftalanu etylenu) przy użyciu funkcjonalizowanych polimerów. Praca ta wykonywana była w ramach grantu badawczego finansowanego przez koncern Shell. Stwierdziłem, że najlepszy efekt modyfikacji właściwości mechanicznych dało dodanie do poli(tereftalanu etylenu) kopolimeru styren-etylen-butylen-styren, zawierającego grupy bezwodnika maleinowego. Dodanie kopolimeru i wytworzenie mieszaniny doprowadziło do osiągnięcia znacznych wydłużeń podczas jednoosiowego odkształcania i poprawy odporności mechanicznej (ang. toughness). Wyniki badań zostały opisane w pracy [6].

Po powrocie do Polski wiosną 1997 r. włączyłem się do badań aktualnie prowadzonych w Zakładzie Fizyki Polimerów CBMiM PAN. Dotyczyły one trzech tematów: krystalizacji polimerów, właściwości i możliwości powtórnego wykorzystania poużytkowych polimerów (recyklingu) oraz badań elastooptycznych polimerów. Ten ostatni temat był rozszerzeniem zagadnień związanych z rozprawą doktorską. Temat krystalizacji realizowałem we współpracy z dr hab. E. Piórkowską. W naszej pierwszej pracy poświęconej krystalizacji wybranych polimerów pokazaliśmy, że jeżeli rosnące sferolity otaczają obszar ze stopem, to wskutek narastania w stopie ujemnego ciśnienia zmieniają się warunki krystalizacji i warstwa przyrastająca do sferolitu wykazuje wyższą temperaturę topnienia. W sytuacji, gdy ze wzrostem temperatury ulegają stopieniu wnętrza sferolitów, to wokół tzw. słabego miejsca widoczne są otoczki krystaliczne, topiące się w wyższej temperaturze. Zjawisko to, jego przyczyny, wraz z oceną wielkości negatywnego ciśnienia powstającego w stopach różnych polimerów zostało opisane w pracy [7].

Druga praca dotyczyła się krystalizacji polimerów w gradiencie temperatury. Dla wykonania tych badań skonstruowaliśmy specjalny stolik grzejny, o dwóch blokach z kontrolowaną temperaturą, oddzielonych regulowaną szczeliną. Stolik umożliwiał uzyskanie liniowego gradientu temperatury w cienkiej próbce oraz po zamontowaniu w mikroskopie świetlnym obserwację procesu krystalizacji. W badanym polipropylenie zaobserwowano powstawanie wydłużonych struktur sferolitycznych, tworzących po pewnym czasie liniowy front wzrostu [8]. Badania struktury sferolitów krystalizowanych w gradiencie temperatury kontynuowane były w ramach współpracy naukowej Polsko-Francuskiej. Będąc w Lyonie wykonałem przy użyciu mikroskopu sił atomowych obserwacje struktury sferolitów gradientowych na poziomie nanometrowym, co pozwoliło na zrozumienie jak taka struktura powstaje i jakie jest ułożenie lameli wewnątrz sferolitu [9].

Zaczynając badania właściwości polimerów poużytkowych (recyklatów) i możliwości uczynienia z nich materiałów użytecznych najpierw scharakteryzowaliśmy wszechstronnie wybrany materiał odpadowy - poli(tereftalan etylenu)(PET). W publikacji [10] wskazano jakie parametry polimeru są istotne i mogą wymagać poprawy. Zwykle w procesie segregacji odpadów polimerowych nie udaje się w pełni oddzielić komponentów, co wpływa na jakość recyklatu. Przykładem może być PET zanieczyszczony niewielkimi ilościami poliolefin, w którym obecność PE bądź PP wpływa bardzo niekorzystnie na właściwości mechaniczne. Podjęliśmy badania nad możliwością dodania kompatybilizatora w celu poprawy tych właściwości [11-13]. Udało się uzyskać kompatybilizację i polepszenie właściwości mieszaniny po użyciu niewielkich ilości kopolimeru etylenu funkcjonalizowanego metakrylanem glicydylu (EGMA) oraz kopolimeru styren-etylen-butylen-styren zawierającego grupy bezwodnika maleinowego (SEBS-g-MA) [13]. Badania te prowadzone były w ramach współpracy międzynarodowej w projekcie Unii Europejskiej INCO-Copemicus.

Trzecim tematem wykonywanym przeze mnie w tym czasie były elastooptyczne badania naprężeń w kompozytach polimerów [14-16], ze szczególnym uwzględnieniem naprężeń termicznych (reszkowych) powstających wokół wtrąceń w procesie sieciowania matrycy polimerowej. Razem ze współpracownikami z Francji wyznaczałem takie naprężenia wokół różnie zmodyfikowanych włókien znajdujących się w matrycy z żywicy epoksydowej [15]. Obserwacjom naprężeń powstających wokół kulistych wtrąceń w matrycy polimerowej podczas jej deformacji, połączonej z oderwaniem matrycy od wtrącenia, poświęcona była ostatnia z cyklu prac, w których metodą badawczą była elastooptyka [16]. Pokrewne do powyższych były badania realizowane w ramach grantu z Politechniką Rzeszowską poświęconego opracowaniu metody wyznaczania trójwymiarowych naprężeń w polimerach, w oparciu o światło rozproszone w materiale. Skonstruowane zostało stanowisko badawcze, a metoda pomiarowa z przykładami zastosowań opisana w pracach [14,17].

Od 2002 r. zmieniłem tematykę badań, zajmując się nanokompozytami polimerów zawierającymi napełniacze ziarniste oraz glinki typu montmorylonit [18-21]. Kompozycjom polipropylenu z nano proszkami  $Al_2O_3$  i ZnO poświęcona była praca [18]. Wykazana została poprawa właściwości mechanicznych, zarówno podczas rozciągania jak i w teście udarowym, już przy bardzo małych zawartościach nano napełniaczy- odpowiednio 0.01 % wag. i 0.3 % wag. Sporządzane były również kompozycje PP z nano glinką, dobierając kompatybilizator umożliwiający częściową eksfoliację Montmorylonitu. Przyniosło to zwiększenie modułu sprężystości o 25% przy zawartości napełniacza zaledwie 3% wag. W kolejnej pracy [19] omówiłem z współautorami wpływ kompatybilizatorów: polipropylenu szczepionego grupami bezwodnika maleinowego i polipropylenu szczepionego kwasem akrylowym na eksfoliację glinki podczas jej mieszania ze stopionym polipropylem. Najlepsze rezultaty osiągnięto stosując wstępne mieszanie kompatybilizatora z glinką, wtedy gdy miał on przyłączone grupy bezwodnika maleinowego i przy tym charakteryzował się większą lepkością w stopie. Badania pokazały też, że odpowiednia lepkość jest ważniejsza w procesie rozwarstwiania glinki niż -co dotąd przyjmowano- zawartość grup bezwodnika w kompatybilizatorze.

Powyższe badania nanokompozytów rozszerzyliśmy na inny interesujący polimer – polietylen o niskiej gęstości (LDPE) – pracując nad wytworzeniem nanokompozytu z niego i eksfoliowanego Montmorylonitu. Wstępne wyniki zawiera praca [20] jednak najważniejsze rezultaty zawarliśmy w szeroko cytowanej (ponad 130 cytacji wg Web of Science) publikacji [21]. Po raz pierwszy pokazaliśmy, że używając kompatybilizatora typu PE-g-MA możliwe jest wytworzenie nanokompozytu LDPE zawierającego 3-6 % wag. Montmorylonitu w postaci eksfoliowanych płytek. Taki nanokompozyt wskutek dobrej dyspersji napełniacza charakteryzował się podwyższoną odpornością cieplną.

Od 2004 r. skupiłem się na tematyce deformacji plastycznej polimerów częściowo krystalicznych, będącej przedmiotem wystąpienia habilitacyjnego, ale równolegle prowadziłem – w ograniczonym zakresie – także inne badania. We współpracy z grupą włoską prof. M. Pracelli rozszerzyliśmy badania nad kompatybilizacją polimerów tworzących mieszaniny idąc w kierunku użycia kompatybilizatora powstającego in-situ podczas mieszania i wytłaczania, w procesie nazywanym reaktywnym mieszaniem. Możliwości takiej kompatybilizacji pokazane zostały na przykładzie mieszaniny PET/PP [22]. Kolejna praca dotyczyła uzyskiwania wysokiej orientacji w prętach z poli(tlenku metylenu) orientowanych przez przeciąganie na zimno między systemem walców z więzami bocznymi. Zorientowane pręty charakteryzowały się anizotropią właściwości



mechanicznych i znacznym podwyższeniem modułu sprężystości (z 3 do 7 GPa) oraz naprężenia przy zerwaniu (ze 100 do 400 MPa), co może predysponować takie lekkie materiały do zastosowań konstrukcyjnych [23]. Kontynuując poprzednie zainteresowania krystalizacją polimerów wykonałem serię pomiarów przebiegu krystalizacji polipropylenu w jego nanokompozytach z Montmorylonitem, w warunkach gdy ścinanie stopionego polimeru poprzedzało krystalizację. Do badań tych skonstruowany został specjalny stolik grzejny z ruchomym jednym z bloków grzejnych, co pozwoliło zadawać temperaturę i szybkość ścinania. Obserwacje pokazały, że ścinanie w stopie prowadzi do przyspieszenia procesu krystalizacji i utworzenia licznych małych sferolitów [24].

W ostatnich latach pojawiły się duże oczekiwania związane z możliwością modyfikacji materiałów polimerowych poprzez wprowadzenie struktur klatkowych typu POSS. We współpracy z grupą chemików z CBMiM PAN badałem metodami fizycznymi amorficzne siloksany i poli(1,2-butadien) zawierające POSS jako grupy boczne, oraz liniowe oligosiloksany z końcowymi grupami POSS. Określano zdolności tych materiałów do samouporządkowania i krystalizacji. Stwierdzono, że wzrost liczby grup POSS sprzyja formowaniu się struktur krystalicznych [25].

Ponieważ badania będące tematem habilitacji spotkały się z dużym zainteresowaniem międzynarodowym (ok. 200 razy cytowane w literaturze) zwróciła się do mnie grupa naukowców z Francji z propozycją przeprowadzenia wspólnych badań nad mechanizmem bielenia odkształcanych polimerów, za który jak przypuszczano odpowiadają duże mikrometrowe kawitacje. Badania przeprowadzone z użyciem polipropylenu miały charakter kompleksowy, z zastosowaniem szeregu technik badawczych, w tym tak unikalnych jak pomiar transportu i pochłaniania promieniowania (ang. Incoherent Polarized Steady Light Transport), czy skaningowa synchrotronowa tomografia rentgenowska. Ponieważ niektóre z pomiarów wykluczyły pojawienie się dziur o rozmiarach mikrometrowych, rozpraszających światło, więc powstawanie zbielenia materiału przypisano obecności grup mniejszych, nanometrowych kawitacji [26]. Chociaż ten artykuł jest zbliżony do tematyki habilitacji, jednak nie wchodzi w jej skład.

W ostatnich latach zajmowałem się ponadto jeszcze trzema tematami, które są nadal kontynuowane. Pierwszy z nich dotyczy polimerów pochodzących ze źródeł odnawialnych i/bądź biodegradowalnych. Uczestniczę w ramach projektu POIG „Biopol” w badaniach właściwości polilaktydu modyfikowanego kopoliestrami alifatyczno-aromatycznymi. Celem modyfikacji jest m.in. poprawa właściwości mechanicznych polilaktydu, przy zachowaniu zdolności do degradacji nowo powstałego materiału. Drugi temat (grant „Maestro”) dotyczy otrzymywania kompozytów polimer-polimer na drodze wytworzenia włókien z polimeru pozostającego w stanie stałym w procesie mieszania z innym stopionym polimerem. Siły ścinające działające podczas mieszania w stopie powinny przy odpowiednio dobranych warunkach doprowadzić do wytworzenia mikro i nanowłókien, tworzących po zestaleniu wzmocnienie materiału osnowy. Ponadto pracuję też w temacie, którego celem jest zbadanie fazy amorficznej polimerów częściowo krystalicznych, ze wskazaniem jak jej modyfikacja wpływa na właściwości mechaniczne polimeru. W grudniu 2013 złożyłem do Narodowego Centrum Nauki wniosek o finansowanie projektu grantu „Zbadanie procesu powstawania kawitacji w orientowanych materiałach polimerowych o ograniczonej grubości”.

W swojej działalności naukowej zajmowałem się więc różnymi tematami związanymi z inżynierią materiałów polimerowych – otrzymywaniem i badaniem właściwości tworzyw sztucznych.

Cytowana literatura:

1. A. Pawlak, A. Galeski, "Stability of spherulite growth rate", *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, **28**, 1813-1821 (1990).
2. M. Przygoda, A. Pawlak, A. Galeski, „Właściwości napelnaczy węglanowych dla polimerów”, *Polimery. Tworzywa Wielkocząsteczkowe*, **40**, 292-301 (1995).
3. A. Pawlak, A. Galeski, "Measurements of Characteristic Parameters in Polymer Composites by Means of Micropolariscope", *Optical Engineering*, **34**, 3398-3404 (1995).
4. A. Pawlak, A. Galeski, "Residual stresses in epoxy systems by 3-D photoelastic method", *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2727-2735 (1996).
5. A. Pawlak, A. Galeski, "Photoelastic method of three-dimensional stress determination around axisymmetric inclusions", *Polymer Engineering and Science*, **36**, 2736-2749 (1996).
6. A. Pawlak, W.G. Perkins, F.L. Massey, A. Hiltner, E. Baer, "Mechanical properties of poly(ethylene terephthalate) modified with functionalized polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, **73**, 203-219 (1999).
7. A. Pawlak, E. Piorkowska, "Effect of negative pressure on melting behavior of spherulites in thin films of several crystalline polymers", *Journal of Applied Polymer Science*, **74**, 1380-1385 (1999).
8. A. Pawlak, E. Piorkowska, "Crystallization of isotactic polypropylene in a temperature gradient", *Colloid and Polymer Science*, **279**, 939-946 (2001).
9. A. Pawlak, J.-P. Chapel, E. Piorkowska, "Morphology of iPP spherulites crystallized in a temperature gradient", *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 1318-1328 (2002).
10. A. Pawlak, M. Pluta, J. Morawiec, A. Galeski, M. Pracella, "Characterization of scrap poly(ethylene terephthalate)", *European Polymer Journal*, **36**, 1875-1884 (2000).
11. M. Pluta, Z. Bartczak, A. Pawlak, A. Galeski, M. Pracella, "Phase structure and viscoelastic properties of compatibilized blends of PET and HDPE recyclates", *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 1423-1436 (2001).
12. A. Pawlak, J. Morawiec, A. Galeski, "Compatibilization, processing and properties of post-consumer PET/polyolefin blends", *Polimery*, **47**, 491-499 (2002).
13. A. Pawlak, J. Morawiec, F. Pazzagli, M. Pracella, A. Galeski, "Recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) and high-density polyethylene by compatibilized blending", *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 1473-1485 (2002).
14. A. Pawlak, A. Galeski, „Określanie trójwymiarowych naprężeń wokół mikrowtrąceń w polimerach z zastosowaniem elastooptyki”, *Polimery*, **46**, 293-301 (2001).
15. A. Pawlak, P. Zinck, A. Galeski, J.-F. Gerard, "Photoelastic studies of residual stresses around fillers embedded in an epoxy matrix", *Macromolecular Symposia*, **169**, 197-210 (2001).
16. A. Pawlak, A. Galeski, "Determination of stresses around beads in stressed epoxy resin by photoelasticity", *Journal of Applied Polymer Science*, **86**, 1436-1444 (2002).
17. A. Pawlak, T. Wiecek, A. Wasilewski, A. Galeski, "Observation of Stresses in Transparent Materials by Microphotoelasticity", *Microscopy and Analysis*, nr **69**, Jan 2001, 17-19 (2001).
18. A. Pawlak, J. Morawiec, E. Piorkowska, A. Galeski, "Polypropylene nanocomposites - Preparation and properties", *Solid State Phenomena*, **94**, 335-338 (2003).
19. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, "Influence of compatibilizer type, polypropylene molecular weight and blending sequence on montmorillonite exfoliation in nanocomposites", *Polimery*, **49**, 52-55 (2004).

20. A. Pawlak, J. Morawiec, E. Piorkowska, A. Galeski, „Nanokompozyty polipropylenu i polietylenu z glinkami typu montmorylonit „ , Polimery, **49**, 240-309 (2004).
21. J. Morawiec, A. Pawlak, M. Slouf, A. Galeski, E. Piorkowska, N. Krasnikowa, “Preparation and properties of compatibilized LDPE/organo-modified montmorillonite nanocomposites” , European Polymer Journal, **41**, 1115-1122 (2005).
22. M. Pracella, D. Chionna, A. Pawlak, A. Galeski, “Reactive mixing of PET and PET/PP blends with glycidyl methacrylate- modified styrene-b-(ethylene-co-olefin) block copolymers”, Journal of Applied Polymer Science, **98**, 2201-2211 (2005).
23. J. Mohanraj, J. Morawiec, A. Pawlak, D.C. Barton, A. Galeski, I.M. Ward, “Orientation of polyoxymethylene by rolling with side constraints”, Polymer, **49**, 303-316 (2008).
24. A. Rozanski, B. Monasse, E. Szkudlarek, A. Pawlak, E. Piorkowska, A. Galeski, J.M. Haudin, “Shear-induced crystallization of isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite” , European Polymer Journal, **45**, 88-101 (2009).
25. A. Kowalewska, W. Fortuniak , J. Chojnowski, A. Pawlak, K. Gadzinowska, M. Zaród, “Polymer Nano-Materials Through Self-Assembly of Polymeric POSS Systems” , Silicon, **4**, 95-107 (2012).
26. L. Farge, S. Andre, A. Pawlak, Ch. Baravian, S.C. Irvine, A.-M. Philippe, “A Study of the Deformation-Induced Whitening Phenomenon for Cavitating and Non-cavitating Semicrystalline Polymers”, J. Polym. Sci., Polym. Phys. **51**, 826-841 (2013).

APawlak