

5.53 tworzywa sztuczne, polimery
6.65 przepływy w ośrodkach wielo-
fazowych i porowatych,
konsolidacja

41 / 1987

Praca Zbiorowa

TEORIA AGREGACJI I KOAGULACJI

41/1987

P. 269^a



WARSZAWA 1987

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 25 listopada 1987 r.



56893



Na prawach rękopisu

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN
Nakład 190 egz. Ark.wyd. 6,03 Ark.druk. 8,5
Oddano do drukarni w lutym: 1988
Nr zamówienia 94/88

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,
ul. Śniadeckich 8

Teoria Agregacji i Koagulacji,

Warszawa, 28 marca 1987.

Pracownia Fizyki Polimerów

IPPT PAN

Przedmowa

Zjawiska łączenia się cząstek lub molekuł w większe zespoły (agregaty) stanowią podstawę wielu procesów fizycznych i chemicznych, takich jak *koagulacja*, *polimeryzacja*, *zarodkowanie przemian fazowych* itp. Pomimo oczywistego podobieństwa takich procesów, ich opis teoretyczny bywa różny, co wynika zarówno z tradycji różnych szkół, jak i różnych czynników, na które kładzie się nacisk, bądź pomija w opisie zjawiska. Agregację i koagulację często opisuje się klasyczną teorią Smoluchowskiego uwzględniającą tylko reakcje łączenia mniejszych cząstek w większe. W teorii zarodkowania (nukleacji) przemian fazowych uwzględnienie również reakcji odwrotnej (dysocjacji agregatów) jest niezbędne dla uzyskania przejścia do termodynamiki równowag fazowych. Teoria *agregacji limitowanej dyfuzją* (DLA), podobnie jak formalizm Smoluchowskiego, kładzie nacisk na czynniki kinetyczne, pomijając termodynamiczną siłę napędową i odwracalność procesu.

W wielu ośrodkach krajowych prowadzone są badania nad kinetyczną i termodynamiczną teorią procesów agregacji. Udało nam się zidentyfikować kilka takich ośrodków, z których pracownicy wzięli udział w konferencji zorganizowanej w Pracowni Fizyki Polimerów IPPT PAN w dniu 28 marca 1987 r. Celem konferencji było porównanie różnych ujęć teoretycznych

stosowanych do opisu procesów agregacji i koagulacji. Na konferencji przedstawiono 8 prac z Bielska, Gliwic, Krakowa, Warszawy i Wrocławia; w konferencji brali również udział koledzy z Łodzi, Poznania i Szczecina. Krótki okres przygotowawczy nie pozwolił na dotarcie do wszystkich zainteresowanych tą tematyką i przedyskutowanie większej liczby prac. Organizując ewentualnie następne takie spotkanie postaramy się ten błąd naprawić.

Myślę, że spotkanie było pożyteczne - zarówno ze względu na nawiązane kontakty osobiste, jak i przeprowadzone dyskusje.

Chciałbym na tym miejscu podziękować wszystkim autorom prac, uczestnikom, a także kolegom z Pracowni, którzy przyczynili się do sprawnej organizacji konferencji i opracowania niniejszych materiałów. Dotyczy to przede wszystkim Pani *Ani Godlewskiej*, która włożyła wiele trudu w przygotowanie do konferencji i obsługę uczestników, oraz *Dra Michała Kościa*, który przygotował materiały do druku. W tomie materiałów ukazują się wszystkie prace przedstawione na konferencji z wyjątkiem jednego, nie nadesłanego komunikatu.

Warszawa, czerwiec 1987

Andrzej Ziabicki

Teoria Agregacji i Koagulacji,
Warszawa, 28 marca 1987,
Pracownia Fizyki Polimerów
IPPT PAN

Spis treści

Tadeusz Dabroś (Uniwersytet Jagielloński)

WPLYW ODDZIAŁYWAN POTENCJALNYCH I HYDRODYNAMICZNYCH NA
PROCESY KOAGULACJI..... 7

Henryk Galina (Politechnika Wroclawska)

TEORIA POLIMERYZACJI I AGREGACJI W UJĘCIU
SMOLUCHOWSKIEGO..... 32

Zbigniew Grzywina (Politechnika Śląska.)

AGREGACJA LIMITOWANA DYFUZYJNYM TRANSPORTEM MASY..... 60

Andrzej Ziabicki (Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN)

DYFUZYJNA TEORIA NUKLEACJI (ZARODKOWANIA) PRZEMIAN
FAZOWYCH..... 71

Michał Kość (Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN)

ANALIZA NUMERYCZNA PRZYBLIŻENIA FRENKLA W KINETYCZNEJ
TEORII NUKLEACJI 86

Paweł Sajkiewicz (Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN)

ZMIANY ROZKŁADU ORIENTACJI AGREGATÓW KRYSZTALICZNYCH
POLIETYLENU W PROCESIE TOPNIENIA POD NAPRĘŻENIEM 97

J. Klamut, W. Prystasz (Instytut Niskich Temperatur i Badań
Strukturalnych PAN, Wrocław)

KWANTOWE TUNELOWANIE PRZY PRZEJŚCIACH FAZOWYCH I RODZAJU W ANTYFERROMAGNETYKACH	115
Dyskusja	125
Streszczenie	129
Abstracts	133

Dyskusja

Pytania po referacie T. Dąbrosia p.t. "Wpływ oddziaływań potencjalnych i hydrodynamicznych na procesy koagulacji".

Z. Grzywna: Czy pojęcie "strumienia" opisuje zachowanie się pojedynczych cząstek?

T. D. Opis jest statystyczny i dotyczy zbioru cząstek, a nie pojedynczej cząstki.

Z. Kęcki: Co to są "gładkie cząstki"?

T. D. Rozważani duże cząstki koloidalne, "gładkie" w sensie makroskopowym.

A. Ziabicki: Jeżeli w równaniu ciągłości pominąć wyraz konwekcyjny, albo ograniczyć go do formy nierotacyjnej, to przed wyrażenie na strumień można wyłączyć współczynnik dyfuzji i równanie związa się do prostej postaci równania Fokkera-Plancka:

$$j_s = -D \frac{\partial c}{\partial r} + uc \quad + \quad -D \left[\frac{\partial c}{\partial r} + \frac{c}{kT} \frac{\partial p}{\partial r} \right]$$

Pytania po referacie H. Galiny p.t. "Teoria polimeryzacji i agregacji w ujęciu Smoluchowskiego"

J. Szafko: Procesy polimeryzacji i koagulacji można dobrze opisywać równaniami kinetyki chemicznej. Co uzasadnia wprowadzanie tak skomplikowanego opisu matematycznego?

H. G. Przedstawione podejście pozwala uwzględnić czas reakcji i

określenie typu reakcji na podstawie momentów rozkładu.

A.Ziabicki: Czy czas jest równocześnie miarą postępu reakcji, czy występuje niezależnie?

H.G. Postęp reakcji jest jednoznaczna funkcją czasu.

T.Dąbroś: Czy znane jądra K_{ij} wynikają z jakichś modeli?

H.G. W większości wypadków K_{ij} postuluje się w określonej postaci.

A.Ziabicki: Równanie Smoluchowskiego stanowi szczególny przypadek teorii agregacji, w którym wszelkie zmiany stężenia agregatów wynikają z reakcji wzrostu, a rozpad jest wykluczony.

Pytania po referacie A.Ziabickiego p.t. "Dyfuzyjna teoria nukleacji (zarodkowania) przemian fazowych".

Z.Grzywna: Czy "dyfuzyjny" znaczy opisany równaniem parabolicznym typu równania dyfuzji?

A.Z. Mechanizm "dyfuzyjny" musi spełniać u mnie dwa warunki:

- procesy fizyczne zmiany konfiguracji (wzrost, translacja, rotacja itd.) są termicznie aktywowane,

- całość procesu opisuje równanie Fokkera-Plancka, które jest równaniem parabolicznym, ale ze względu na występowanie potencjału nie jest identyczne z równaniem dyfuzji (w sensie matematycznym).

T.Dąbroś: Czy zmiana energii swobodnej ΔF zależy od prędkości i ruchu? Czy uwzględnione jest napięcie powierzchniowe i czy zależy ono od wielkości agregatów?

A.Z. Tak, ΔF zależy od prędkości ruchu jeśli pole przepływu jest potencjalne (nierotacyjne). Napięcie powierzchniowe

występuje w teorii; jest ono stałe dla określonego kierunku (krystalograficznego) wzrostu i nie zależy od wielkości agregatu.

T. Dąbroś: Ostatnie obserwacje w mikroskopie elektronowym o dużej rozdzielczości wykazują, że bardzo małe (kilkuatomowe) agregaty krystaliczne zmieniają symetrię w czasie wzrostu.

Teoria Agregacji i Koagulacji

Warszawa, 28 marca 1987

Prace IPPT PAN 41/1987

Streszczenie

Niniejszy zeszyt zawiera prace referowane na konferencji pt. "Teoria Agregacji i Koagulacji" zorganizowanej przez Pracownię Fizyki Polimerów Instytutu Podstawowych Problemów Techniki PAN w dniu 28 marca 1987 roku w Warszawie. Celem Konferencji było porównanie różnych ujęć teoretycznych stosowanych do opisu procesów agregacji i koagulacji. Wśród przedstawionych prac znalazły się:

1. "Wpływ oddziaływań potencjalnych i hydrodynamicznych na procesy koagulacji" (str.7)

Praca *Tadeusza Dabrosia* (Uniwersytet Jagielloński) będąca omówieniem podstawowych metod analizy transportu masy w układach zdyspergowanych. Na przykładzie transportu cząstek koloidalnych do powierzchni makroskopowego kolektora kulistego przedyskutowano wpływ międzycząsteczkowych oddziaływań potencjalnych i oddziaływań hydrodynamicznych na efektywność zderzeń cząstek z kolektorem. Wykazano, że dopuszczalne w przypadku koagulacji brownowskiej zaniedbanie oddziaływań, w przypadku koagulacji w gradiencie prędkości prowadzi do zawyżenia, o wiele rzędów wielkości, współczynnika zderzeń.

2. "Teoria polimeryzacji i agregacji w ujęciu Smoluchowskiego" (str. 32)

Praca Henryka Gałiny (Politechnika Wrocławska), w której autor przedstawia zastosowanie kinetycznej teorii agregacji opierającej się na wykorzystaniu równania Smoluchowskiego, do przewidywania rozkładów wielkości i budowy makrocząsteczek (agregatów). Dokonano porównania trzech znanych metod analizy procesu agregacji: metody statystycznej, kinetycznej oraz symulacji komputerowej.

3. "Agregacja limitowana dyfuzyjnym transportem masy" (str. 60)

Praca Zbigniewa Grzywny i Adama Gadomskiego (Politechnika Śląska), której przedmiotem jest teoria agregacji cząstek o kinetyce kontrolowanej przez dyfuzję (DLA). Wyjaśniono i sprecyzowano istotę pojęcia stabilności w sensie Mullinsa-Sekerki. Skorygowano niejasności występujące w pracach na temat DLA. Pokazano możliwości rozwinięcia idei Mullinsa-Sekerki oraz sformułowano i rozwiązano alternatywne zagadnienie brzegowe opisujące DLA.

4. "Dyfuzyjna teoria nukleacji (zarodkowania) przemian fazowych" (str. 71)

Praca Andrzeja Ziabickiego (IPPT PAN), w której zaproponowano nowy jednolity opis procesów związanych z powstawaniem zarodków nowej fazy. Nukleację potraktowano jako ruch agregatów w przestrzeni konfiguracyjnej składającej się z objętości i kształtu agregatu, ich położenia, orientacji i

parametrów struktury wewnętrznej.

Zdefiniowano pojęcie nukleacji termicznej i nukleacji atermicznej. W przestrzeni konfiguracyjnej wprowadzono metrykę oraz podstawowe operatory różniczkowe. Wyprowadzono i przedyskutowano równania opisujące zarodkowanie termiczne i atermiczne.

5. "Analiza numeryczna przybliżenia Frenkla w kinetycznej teorii nukleacji" (str.86)

Praca *Michała Kościa (IPPT PAN)* przedstawia analizę dokładności powszechnie stosowanego w teorii nukleacji przybliżenia wynikającego z zastosowania do obliczania szybkości nukleacji, zmodyfikowanej metody punktu siodłowego. Wykazano, że wartości szybkości nukleacji obliczone metodą przybliżoną są, w szerokim zakresie parametrów nukleacji, zgodne ze ścisłymi rozwiązaniami równań nukleacji. Zgodność ta ma jednak charakter przypadkowy - błędy powstałe w kolejnych etapach przybliżenia wzajemnie się znoszą.

6. "Zmiany rozkładu orientacji agregatów krystalicznych polietylenu w procesie topnienia pod naprężeniem" (str.97)

Praca *Pawła Sajkiewicza (IPPT PAN)* przedstawia próbę doświadczalnego sprawdzenia teorii nukleacji przewidującej zależność temperatury topnienia od orientacji kryształów względem pola zewnętrznego.

Omówiono wyniki badań rentgenowskich (WAXS) polietylenu o wysokiej masie cząsteczkowej, z których wynika, że w miarę wzrostu temperatury następuje zawężanie się rozkładów

orientacji krystalitów (zgodnie z przewidywaniami teorii). Zaobserwowano ponadto pojawianie się w trakcie topnienia nieistniejącej w temperaturze pokojowej fazy heksagonalnej.

7. "Kwantowe tunelowanie przy przejściach fazowych I rodzaju w antyferromagnetykach"

Praca J. Klamuta i W. Prystasza (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław), w której przedstawiono teorię powstawania nowej fazy w pobliżu zera bezwzględnego. W tych warunkach proces ten sprowadza się do ruchu tunelowego pod barierą energetyczną oddzielającą wyjściową fazę metastabilną od fazy stabilnej. W kwasyklasycznym przybliżeniu pola molekularnego obliczono prawdopodobieństwo przejścia między antyferromagnetyczną (AF) i ferromagnetyczną (F) fazą dla jednoosiowego dwupodsieciowego antyferromagnetyka.

Theory of Aggregation and Coagulation
Warsaw, 28 March 1987
IFTR Reports 41/1987

ABSTRACTS

The conference "Theory of Aggregation and Coagulation" was organized by Polymer Physics Laboratory, Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, in Warsaw on March 28th 1987. The main aim of the conference was to find common ground for different theoretical approaches in crystal nucleation, aggregation and coagulation. The following papers were presented:

1. "Effects of Potential and Hydrodynamic Interactions on Coagulation Processes" by T. Dąbros (Jagiellonian University, Cracow)

Fundamental methods of mass transport analysis in colloid systems were discussed. The effects of hydrodynamic and potential interactions on the flux of particles flowing towards a spherical macroscopic collector were investigated. The results indicated that in a velocity gradient, the interactions cannot be neglected lest the collision coefficient might be overestimated by many orders of magnitude. On the other hand, interactions were proved to be negligible in so-called Brownian coagulation.

2. "The Smoluchowski Approach to the Theory of Polymerization and Aggregation" by *H. Galina (Wrocław Polytechnic, Wrocław)*

Basing on Smoluchowski equation, a kinetic approach to polymerization and aggregation was proposed. An extensive review of the existing theories was presented covering three fundamental approaches: statistical, kinetical, and one based on numerical simulation.

3. "Diffusion Limited Aggregation" by *Z. Grzywna and A. Gadomski (Silesian Polytechnic, Gliwice)*

A precise definition and new explanations were proposed for the stability concepts introduced by Mullins and Sekerka. Some controversial points of the DLA theory were discussed and given a new interpretation. Possible developments of the Mullins-Sekerka theory were suggested. An alternative description of DLA process was formulated and solved.

4. "Diffusional Theory of Nucleation of Phase Transitions" by *A. Ziabicki (IFTR, Polish Academy of Sciences, Warszawa)*

A unique description of processes involved in the formation of nuclei was proposed. Nucleation was described as a motion of clusters in the configurational space composed of cluster dimensions, positions, orientations and parameters of

internal structure.

Concepts of thermal and athermal nucleations were defined. Metric of the configurational space, differential operators, and equations describing thermal and athermal nucleation fluxes were derived and discussed.

5. "Numerical Evaluation of the Frenkel Approximation in the Nucleation Theory" by *H. Kośc* (IFTR, Polish Academy of Sciences, Warszawa)

The approximation proposed by Frenkel consists in applying a modified steepest descent method for calculation of nucleation rates. An attempt was made to compare this approach with a rigorous one offered by recent theories. Numerical calculations indicated that within a broad range of nucleation parameters, Frenkel's approximation reproduces, with sufficient accuracy, the exact results. However, a more detailed analysis reveals that high accuracy is due to mutual cancellation of errors which treated separately cannot be neglected.

6. "Changes in Orientation Distribution of Polyethylene Crystallites during Melting under Stress" by *P. Sajkiewicz* (IFTR, Polish Academy of Sciences, Warszawa)

An attempt was made to experimentally verify the nucleation theory and its predictions concerning dependence of the melting temperature on the orientation of crystallites.

The results of X-ray studies (WAXS) performed on oriented

semi-crystalline high molecular weight polyethylene ($M_v > 10^6$) suggest that orientation distribution of crystallites becomes sharper with increasing temperature in agreement with theoretical predictions.

A diffraction line corresponding to the hexagonal phase (not appearing before heating) was observed during melting.

7. "Quantum Tunneling in First Order Phase Transition in Antiferromagnetics" by J. Klamut, W. Prystasz (*Institute of Low Temperatures and Structural Investigations, Polish Academy of Sciences, Wrocław*)

Phase transitions in temperatures around absolute zero consist in tunneling across potential barrier separating meta-stable and stable phases. A theory of such processes was presented and the probability of transition between meta-stable antiferromagnetic (AF) and ferromagnetic (F) phases was calculated for a uniaxial antiferromagnet in a quasi-classical mean field approach.